

**Untersuchungen zur Schadstoffbildung und Emissionsminderung
der energetischen Verwertung von Resthölzern
in Kleinfeuerungsanlagen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

Dissertation

von

Anja Pieper

aus Detmold

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. A. M. Bahadir

2. Referent: Prof. Dr. R. Marutzky

eingereicht am: 8. Februar 2001

mündliche Prüfung (Disputation) am: 25. April 2001

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Pieper, A., Wichmann, H., Bahadir, M., Strecker, M., Marutzky, R. (2000): Untersuchungen zur Schadstoffbildung und Emissionsminderung bei der energetischen Verwertung von Resthölzern in Kleinfeuerungsanlagen, Poster bei der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, Oktober 2000, Bayreuth

Danksagung

Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat, gilt mein besonderer Dank für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft und seine wohlwollende Förderung.

Herrn Dr. H. Wichmann möchte ich für seine Diskussionsbereitschaft und seine Anregungen für diese Arbeit danken.

Für die gute Zusammenarbeit während des Projektes gilt mein Dank Herrn Dr. M. Strecker vom Wilhelm-Klauditz-Institut.

Frau Dipl.-Chem C. Else danke ich für das Zurverfügungstellen von Ergebnissen aus den ersten drei in Silixen durchgeführten Versuchen (1 H, 1 S, 1 SCI).

Meinen Laborkollegen Frau Iris Hübsch, Herrn Dr. F. Dettmer und Herrn Dipl.-Chem. M. Wobst danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und die gute Laune im Laboralltag.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Ökologische Chemie und Abfallanalytik möchte ich mich für die ausgesprochen gute Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen bedanken.

Dieses Projekt wurde dankenswerterweise gefördert mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Aktenzeichen 08206.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 HOLZVERBRENNUNG, SCHADSTOFFBILDUNG UND MINDERUNGSMÄßNAHMEN	3
2.1 Holz und seine Verbrennung	3
2.2 Bildung von PCDD/F bei thermischen Prozessen	5
2.3 Technische Maßnahmen zur Minderung der PCDD/F-Emissionen bei Verbrennungsprozessen	9
2.3.1 Primärmaßnahmen	9
2.3.2 Sekundärmaßnahmen	11
2.3.3 Tertiärmaßnahmen	13
3 UNTERSUCHTE SUBSTANZKLASSEN	14
3.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F)	14
3.2 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	16
3.3 Untersuchte Elemente	17
4 MATERIAL UND METHODEN	21
4.1 Verbrennungsversuche	21
4.1.1 Verbrennungsversuche in technischem Maßstab in Silixen	21
4.1.2 Verbrennungsversuche am Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)	24
4.1.3 Laborverbrennungsapparatur am Institut für Ökologische Chemie (TUBS)	26
4.2 Übersicht über alle durchgeführten Verbrennungsversuche	28
4.3 Reinigung und Konditionierung des XAD-2 nach VDI 3499 (1993)	29
4.4 Probenvorbereitung	30
4.4.1 Extraktion und Probenteilung	30
4.4.2 Cleanup für Dioxin-Analytik	31
4.4.3 Schnelle Aufreinigung für PCDD/F-Analytik	32
4.4.4 Cleanup für PAK-Analytik	33
4.5 Messung und Auswertung	33
4.6 Siebung der Ascheproben	36
4.7 Feststoff TOC/TC	36
4.8 Elementanalytik	37
4.8.1 Aufschluß der fraktionierten Ascheproben	37
4.8.2 Messung	38

4.9 Verwendete Lösungsmittel, Chemikalien, Adsorbentien	39
4.10 Entsorgung der Laborabfälle	39
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	40
5.1 Brandversuche im Technischen Maßstab in Silixen	40
5.1.1 Rauchgase	42
5.1.2 Aschen	44
5.1.3 Vergleich der vier verschiedenen Brennmaterialien	46
5.1.4 Auswirkungen baulicher Veränderungen auf die Schadstoffemissionen	47
5.1.5 Profile der PCDD/F in Rauchgasen und Aschen	55
5.1.6 Profile der PAK in Rauchgasen und Aschen	61
5.1.7 Thermische Nachbehandlung von zwei Ascheproben	64
5.2 Brandversuche am WKI (35 kW Vorofen-System)	67
5.2.1 Rauchgase	68
5.2.2 Aschen	70
5.2.3 Auswirkungen von Vollast- und Teillastbetrieb auf die Schadstoffgehalte in den Rauchgasen und Aschen der 35 kW-Anlage	71
5.2.4 PCDD/F und PAK-Profile in Rauchgasen und Aschen der 35 kW-Anlage	75
5.2.5 Vergleich 250 kW-Unterschubfeuerung mit 35 kW-Vorofensystem	78
5.2.6 Ergebnisse der Siebanalysen	79
5.3 Verbrennungsversuche am Laborofen	88
6 ZUSAMMENFASSUNG	92
7 LITERATUR	94
ANHANG A: ERGEBNISSE DER VERBRENNUNGSVERSUCHE AN DER 250 KW UNTERSCHUBFEUERUNG IN SILIXEN	101
Ergebnisse der Dioxinanalysen von Rauchgasen und Aschen	103
Ergebnisse der PAK-Analytik von Aschen und Rauchgasen	115
ANHANG B: ERGEBNISSE DER VERBRENNUNGSVERSUCHE AM WKI	122
Ergebnisse der Dioxinanalysen von Rauchgasen und Aschen	123
Ergebnisse der PAK-Analytik von Aschen und Rauchgasen	130
Ergebnisse der Siebanalysen	134
ANHANG C: ERGEBNISSE DER VERBRENNUNGSVERSUCHE AN DER LABORVERBRENNUNGSAPPARATUR	138
ANHANG D: GERÄTE- UND MEßPARAMETER FÜR DIE VOM WKI DURCHGEFÜHRTE RAUCHGASANALYTIK (STRECKER 1999)	139

Abkürzungsverzeichnis

atro	absolut trockenes Holz
BGA	Bundesgesundheitsamt
CKB	Chrom-Kupfer-Bor behandeltes Holz
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DG(T)	Doppelgewölbe(Turbulatoren)
EG	Einfaches Gewölbe
EI	Elektronenstoßionisation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
H	unbehandeltes Holz
Hp	Hepta
Hx	Hexa
I-TEQ	Internationale Toxizitätsäquivalente
kg	Kilogramm
lutro	lufttrockenes Holz
min	Minuten
ML	Mittellast
MS	Massenspektrometrie
n.n.	nicht nachweisbar
n.u.	nicht untersucht
ng	Nanogramm
Nm ³	Normkubikmeter
NO _x	Stickstoffoxide
NWG	Nachweisgrenze
O	Octa
O ₂	Sauerstoff
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
Pe	Penta
R	Rauchgasrückführung
S	sulfatgehärtete Spanplatte

Abkürzungsverzeichnis

SCI	sulfat/chloridgehärtete Spanplatte
SIM	selected ion monitoring
SO ₂	Schwefeldioxid
T	Temperatur
TC	Gesamtkohlenstoff
Te	Tetra
TL	Teillast
TOC	Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VT	Vollast
μ	mikro

Abkürzungen für Einzelsubstanzen (PAK)

ACEN	Acenaphthen
ACENY	Acenaphthylen
ANTHR	Anthracen
BaA	Benz[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
BbF	Benzo[b]fluoranthren
BghiP	Benzo[g,h,i]perylen
BkF	Benzo[k]fluoranthren
CHRY	Chrysen
DahA	Dibenzo[a,h]anthracen
FLU	Fluoren
FLUR	Fluoranthren
I123P	Indeno[1,2,3,4,c,d]pyren
NAP	Naphthalin
PHEN	Phenanthren
PYR	Pyren

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit Jahrtausenden wird die Verbrennung von Holz zur Wärmegewinnung genutzt und ist auch heute noch für $\frac{2}{3}$ der Weltbevölkerung die wichtigste Form der Energieerzeugung. Weltweit werden 1,2 Mrd. m³ pro Jahr als Brennholz gesammelt, hinzu kommen Industrie- und Althölzer, so daß schätzungsweise 2 Mrd. m³ Holz jährlich verbrannt werden (Römpf 1992). Daß selbst bei der Verbrennung von unbehandeltem Holz polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F) entstehen, ist seit vielen Jahren bekannt. Clement et al. untersuchten 1985 die Aschen von Eichenholz-Verbrennungen in Holzöfen, offenen Kaminen und einem Lagerfeuer und fanden in allen Aschen signifikante Mengen an PCDD/F. Thoma (1988) vermutet diffuse Quellen wie Hausbrand sogar als Hauptursache für die Hintergrundbelastung mit Dioxinen in eigentlich „sauberen“ Regionen. Er untersuchte den Kaminruß von insgesamt neun Holzöfen und vier Holzzentralheizungen und wies bei Holzöfen eine mittlere PCDD/F-Belastung von 7.489 ng TEQ/kg¹ nach. Bei den Zentralheizungen lag die mittlere Konzentration mit 14.896 ng TEQ/kg sogar noch wesentlich höher.

Die thermische Verwertung von Holzresten zur Energiegewinnung und Mengenreduktion² ist dennoch die sinnvollste alternative zur Deponierung. In der Holzverarbeitenden Industrie fallen große Mengen an nicht naturbelassenen Resthölzern an, deren Beseitigung ein Problem darstellt. In nicht genehmigungspflichtigen Anlagen nach der 1. Bundesimmissionsschutzverordnung (1. BImSchV) mit einer Leistung von mehr als 15 kW dürfen neben unbehandeltem Holz auch Spanplatten, Sperrholz, Faserplatten und lackiertes, beschichtetes oder verleimtes Holz verbrannt werden, jedoch keine mit Holzschutzmitteln behandelten Hölzer. Für diese Anlagen existieren bislang keine Grenzwerte für PCDD/F oder PAK im Rauchgas (Summe von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nach US EPA, Methode 610). Der für Anlagen nach der 17. BImSchV geltende Grenzwert von 0,1 ng TEQ/m³ für PCDD/F wäre für diese Anlagen ein wünschenswerter Zielwert, könnte aber ohne technische Maßnahmen nicht ohne weiteres eingehalten werden.

¹ TEQ berechnet nach BGA (siehe Tab. 3.1)

² Bei der Verbrennung von Holz entstehen 1-5% Asche, organische Fremdbestandteile werden größtenteils mineralisiert..

Maßnahmen zur Minderung der Schadstoffemissionen lassen sich in Primär-, Sekundär- und Tertiärmaßnahmen einteilen. Zu Sekundär- und Tertiärmaßnahmen zählen Anlagen und Verfahren zur Rauchgasreinigung, wie sie auch bei Müllverbrennungsanlagen zum Einsatz kommen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es allerdings nicht sinnvoll, für die Rauchgasreinigung von Kleinfeuerungsanlagen teure und wartungsintensive Filteranlagen einzusetzen.

Daher war es das **Ziel** des vorliegenden Projektes, an einer gewerblichen Kleinfeuerungsanlage mit automatischer Unterschubfeuerung und einer Nennleistung von 250 kW den Einfluß von Primärmaßnahmen, d.h. Änderung der Feuerraumgeometrie, Luftzufuhr und Regelungstechnik, zu untersuchen und Erkenntnisse über anlagenbedingte Parameter zur emissionsarmen Verbrennung von Holzresten zu gewinnen. Neben den gasförmigen Emissionen sollten auch die anfallenden Aschen auf ihre Schadstoffbelastung mit PCDD/F und PAK untersucht werden. An einer weiteren Anlage, einer Versuchsanlage mit Vorofensystem und 65 kW Nennleistung, sollten im zweiten Teil des Forschungsvorhabens die Auswirkungen der Fahrweise von Voll- und Teillast der Verbrennungsanlage mit verschiedenen Brennmaterialien untersucht werden, wie sie z.B. durch jahreszeitlich bedingte unterschiedliche Auslastung gewerblich genutzter Anlagen auftritt. Schließlich sollten in Verbrennungsversuchen im Grammaßstab an einer Laborverbrennungsapparatur vergleichende Untersuchungen durchgeführt werden (down-scaling). Aus diesen Versuchen sollten weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der Schadstoffbildung und Verteilung in einzelnen Aschefraktionen gewonnen werden.

Die vorliegende Arbeit war Teil eines Projektes, das mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert wurde (Aktenzeichen 08206).

2 Holzverbrennung, Schadstoffbildung und Minderungsmaßnahmen

2.1 Holz und seine Verbrennung

Holz ist ein chemisch und morphologisch uneinheitlicher Stoff, der in der Pflanze die Funktionen der Festigung, Stoffleitung und Stoffspeicherung erfüllt. Mark, Rinde und Borke werden dabei nicht zum Holz gezählt. Holz besteht zu 45-50 % aus Cellulose, zu 25-30 % aus Ligninen und zu 15-20 % aus Polyosen, die früher Hemicellulosen genannt wurden. Daneben enthält es Harze, Wachse, Terpene und Terpenoide, Phenole, Gerbstoffe, Chinone, Farbstoffe, Fette, Zucker, Eiweiß und Mineralstoffe (Römpf 1992).

Cellulose ist ein Polysaccharid mit der Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$, das aus hochmolekularen, unverzweigten Ketten mit bis zu 14.000 Glucoseeinheiten besteht. Sie bildet die Gerüstsubstanz der pflanzlichen Zellwand. Das Lignin („Holzstoff“) ist ein hochkomplexes Makromolekül, das aus den drei Grundbausteinen p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol in einem dreidimensionalen Netzwerk zusammengesetzt ist (Abbildung 2.1). Bei der unvollständigen Verbrennung von Holz können die phenolischen Bausteine freigesetzt werden und im weiteren Verlauf höhermolekulare aromatische Substanzen bilden. Durch Anwesenheit von Chlor - auch Holz enthält bis zu 30 mg/kg Chlor (Strecker, Marutzky 1994) - können auf diese Weise auch chlororganische Verbindungen wie z.B. Chlorphenole oder -benzole, aber auch PCDD/F entstehen.

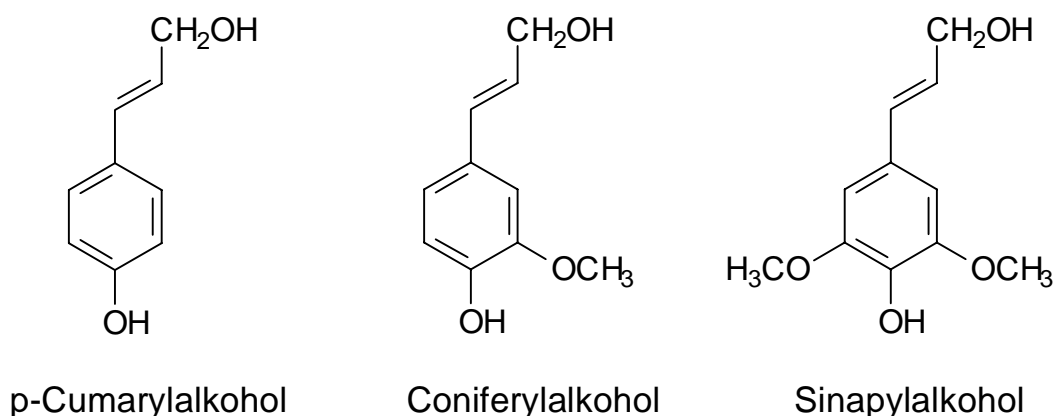


Abbildung 2.1: Grundbausteine des Lignins (Bahadir et al. 2000)

Spanplatten enthalten zusätzlich organische und anorganische Nebenbestandteile, die vom Bindemittel und den verwendeten Härtern herrühren. Zum Binden der Späne

wird Kunstharzleim verwendet (Harnstoff-, Melamin- oder Phenol-Formaldehyd-Harze bzw. Isocyanate, ca. 3–8 Gew.%). Als Härtingsbeschleuniger werden Ammoniumsulfat oder -nitrat eingesetzt, die das bis vor 10 Jahren hauptsächlich genutzte Ammoniumchlorid ersetzt haben.

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Elementarzusammensetzung und den Brennwert von Holz, Spanplatten und anderen Festbrennstoffen. Der Wassergehalt¹ von frisch geschlagenem Holz beträgt 60-100 %, von lufttrockenem Holz etwa 15-18 %. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes ist der Heizwert des Holzes nicht sehr hoch, die Temperaturen bei der Verbrennung von lufttrockenem Holz erreichen kaum 1000 °C.

Tabelle 2.1: Elementzusammensetzung (bezogen auf Trockenmasse), Heizwert und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von Festbrennstoffen (Marutzky 1989, 1992)

Material	C	H	O	N	unterer Heizwert MJ/kg	flüchtige Bestandteile %
	%	%	%	%		
Holz	51	6	43	0,1	18-19	65-70
PF-Spanplatte ¹⁾	49	6	44	0,5	k.A.	k.A.
UF-Spanplatte ²⁾	49	6	43	3	k.A.	k.A.
Holzkohle	>85	2	<10	0,5	34-35	<3
Koks	90	4	10	1	26-30	<1
Anthrazitkohle	85	4	10	1	32-34	5-10
Braunkohle	>75	5	>15	2	19-22	52-57

¹⁾ Phenol-Formaldehydharzleim; ²⁾ Harnstoff-Formaldehydharzleim; k.A.: keine Angabe

Die Verbrennung von Holz und Holzwerkstoffen ist nicht unproblematisch, da Holz zu den sogenannten gasreichen Festbrennstoffen zählt und der mehrstufige Verbrennungsprozeß den vollständigen Ausbrand erschwert (Abbildung 2.2). Holzfeuerungen weisen daher vielfach hohe Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen auf. Bei der Verbrennung von Spanplatten, mit Ausnahme von PF-gebundenen Spanplatten, tritt außerdem ein erhöhter Stickoxidausstoß auf, der von dem höheren Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen herrührt (Tabelle 2.1).

¹ bezogen auf atro.

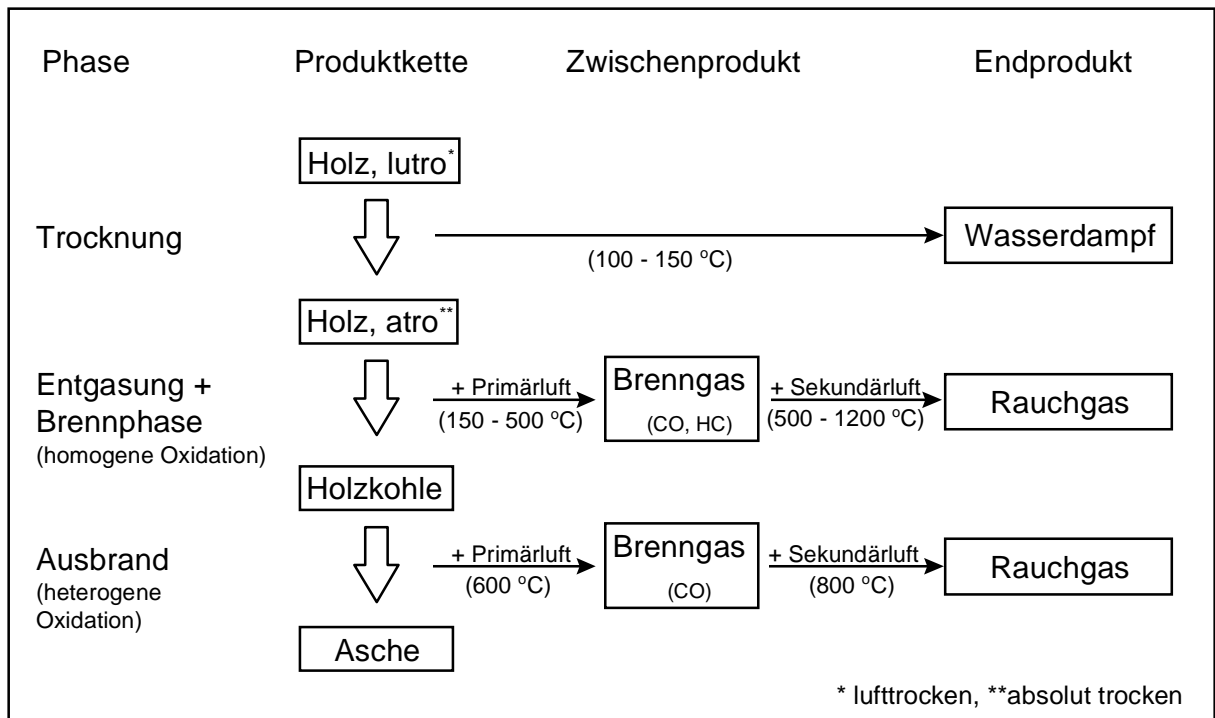


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf der Holzverbrennung (Marutzky 1992)

2.2 Bildung von PCDD/F bei thermischen Prozessen

Bei jedem Verbrennungsprozeß wird eine große Vielzahl von organischen Verbindungen gebildet, die in dem Brennstoff an sich gar nicht oder in wesentlich kleineren Mengen vorhanden waren, als anschließend in Rauchgas und Asche nachgewiesen werden kann. Für die Bildung dieser Verbindungen kommen sowohl homolytische Gasphasenreaktionen als auch heterogene Reaktionen auf Partikeloberflächen in Betracht. Man unterscheidet dabei die Bildung aus Vorläufersubstanzen (Precursor) und die de novo-Synthese aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff etc., bei der die Bildung allerdings auch sukzessive über den Aufbau aus Vorläufermolekülen stattfindet. Die Reaktionen bei Verbrennungsprozessen sind sehr komplex und umfassen radikalische und ionische Mechanismen. Am Ende bleiben zumeist die thermodynamisch stabilsten Verbindungen übrig. In Abbildung 2.3 ist die Bildung von PCDD/F schematisch dargestellt.

Durch Rekombination und Cyclisierung von reaktiven C₂ oder C₄-Radikalen entsteht Benzol, das wiederum zu mehrkernigen PAK weiterreagieren kann. Reagiert es jedoch mit einem Phenoxyradikal zum Diphenylether, so kann durch Oxidation das Dibenzo-p-dioxin entstehen. Zwei Phenylradikale können zum Biphenyl kombinieren, das durch Oxidation mit Sauerstoff zum Dibenzofuran weiterreagiert. In Anwesenheit von Halogendonatoren bilden sich Spezies, die Zwischenprodukte bei der Bildung von PCDD und PCDF darstellen (Ballschmiter 1996).

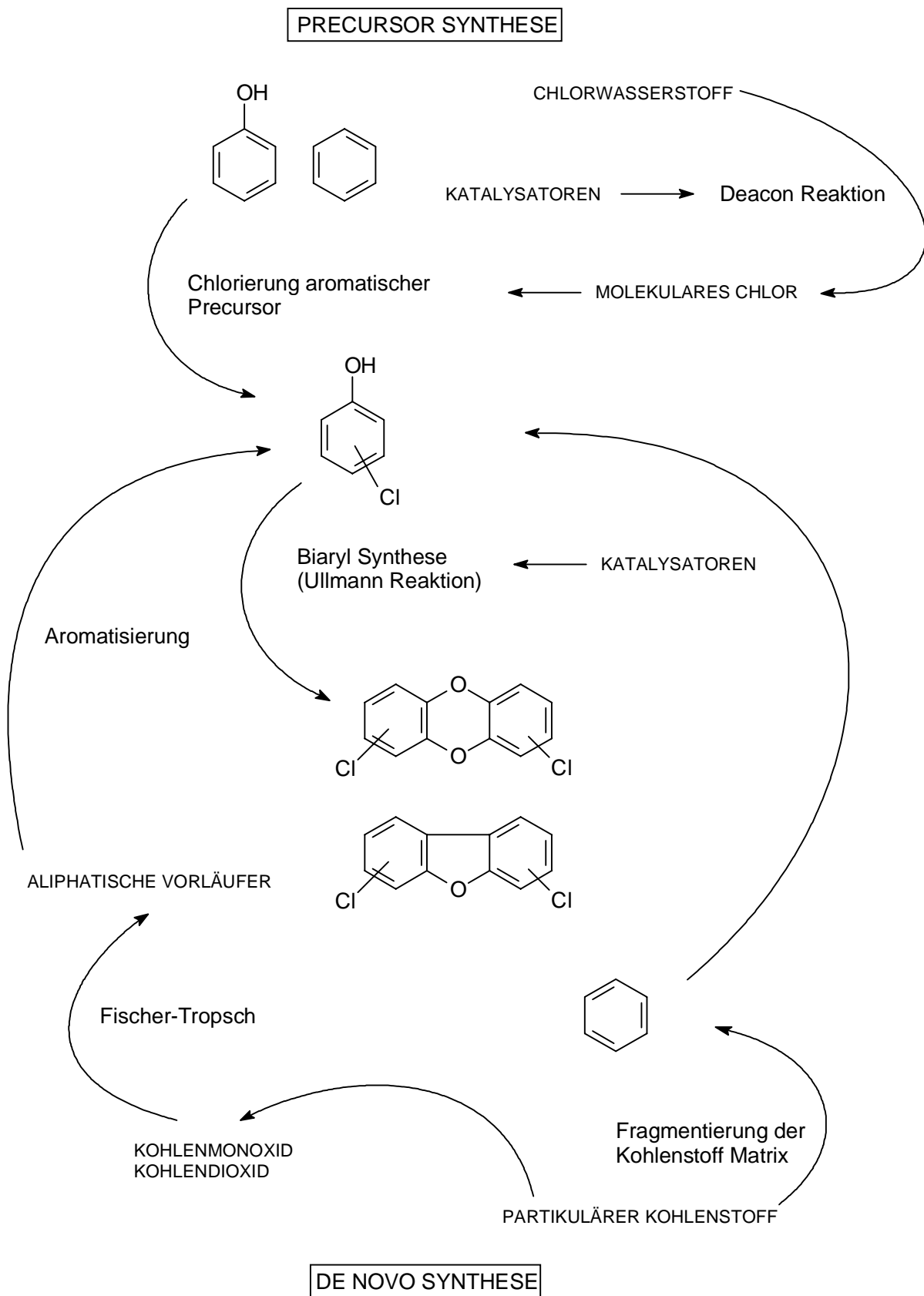


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Bildungswegen für PCDD/F nach Tuppurainen (1998)

In Verbrennungsöfen finden Schadstoffbildungsreaktionen im Abkühlbereich statt, bei Temperaturen zwischen 550 und 200 °C. Seit Mitte der 80er Jahre wurden in diesem Temperaturbereich Experimente zur Untersuchung der Dioxin-/Furan-Bildung durchgeführt und festgestellt, daß es bei der Erhitzung von Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen zu einem starken Anstieg der Konzentrationen von PCDD/F kommt. Sowohl Vogg (1995) als auch Schwarz (1990) berichten von zwei Bildungsmaxima für PCDF; das erste liegt bei ca. 300 °C, das zweite bei ca. 470 °C. Für PCDD ist nur ein echtes Bildungsmaximum bei ca. 300 °C zu beobachten, was an der geringeren thermischen Stabilität im Vergleich zu den Furanen liegt.

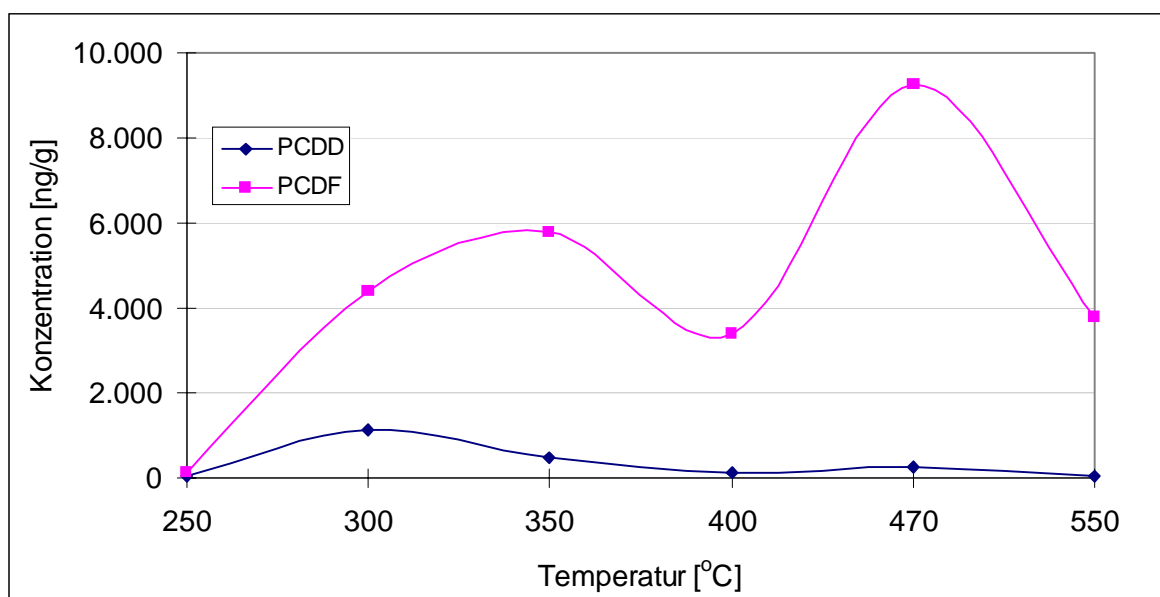


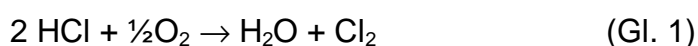
Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit der PCDD/F-Bildung auf Flugasche; Erhitzungsdauer 2 Stunden (Schwarz et al. 1990)

Von Ballschmiter durchgeführte Pyrolyseexperimente mit Vorläufersubstanzen der PCDD/F geben einen Einblick in den Mechanismus der Dioxin/Furan-Bildung in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Isomerenmustern der eingesetzten Verbindungen (Ballschmiter 1996). Bei den vielfach verwendeten Chlorphenolen wird unterschieden zwischen dem „2,3-Halogenphenol-Typ“ und dem „2,6-Halogenphenol-Typ“.

Phenoxyradikale nach dem 2,6-Typ führen zur Bildung von PCDD und ergeben ein von wenigen Hauptkomponenten geprägtes Isomerenmuster. Die Bildung von polychlorierten Diphenylethern ist sterisch gehindert und tritt daher in den Hintergrund. Dagegen reagieren Phenoxyradikale nach dem 2,3-Typ zunächst zu Diphenylethern, die dann primär zu Furanen cyclisieren. Aus diesen Furanen können in einer sich anschließenden Oxidation Dioxine gebildet werden.

Zusammen mit Untersuchungen von Thompson (1994) zur Interpretation von Gleichgewichtsisomerenverteilungen auf der Basis thermodynamischer Betrachtungen wurde vorhergesagt, daß die Bildung von PCDF gegenüber der Bildung von PCDD bevorzugt wird. Bei niedrigen Temperaturen (320-350 °C) korreliert das gebildete Muster stark mit dem Substitutionsmuster der Ausgangsverbindung, bei erhöhter Reaktionstemperatur wird das entstandene Gemisch komplexer. Zoller (1986) konnte bei der Umsetzung von 2,3,4-Trichlorphenol mit 3,4,5-Trichlorphenol bei 440 °C fast sämtliche mögliche PCDD- und PCDF-Isomere nachweisen. Zu den Kondensationsreaktionen im niedrigeren Temperaturbereich kommen also Isomerisierungs- und Umlagerungsreaktionen, sowie radikalische Chlorierungsreaktionen hinzu.

Viele dieser Bildungsreaktionen laufen in Verbrennungsöfen oberflächenkatalysiert ab, wodurch die Aktivierungsenergien herabgesetzt werden. Flugaschepartikel besitzen eine große Oberfläche und reichern zudem Schwermetalle an, die als Katalysator wirken können. Einige Reaktionen sind bisher in dieser Hinsicht untersucht worden, z.B. Reaktionen vom Ullmann-Typ¹, bei der die Bindung eines Arens an einen Flugaschepartikel spektroskopisch beobachtet wurde (Tuppurainen et al. 1998). Eine wichtige Reaktion bei der Bildung chlororganischer Verbindungen ist die Deacon-Reaktion zur Freisetzung von Chlorradikalen aus dem primär gebildeten Chlorwasserstoff. Sie wird bevorzugt von Kupferverbindungen katalysiert (Cu, CuCl, CuCl₂, CuO, Cu₂O):



Molekulares Chlor ist ein wesentlich effizienteres Chlorierungsmittel als Chlorwasserstoff, sowohl in der Gasphase als auch oberflächenkatalysiert in heterogener Phase (Fiedler 1998). Als Chlordonatoren in Pflanzen sind vor allem Kaliumchlorid (KCl) und Natriumchlorid (NaCl) relevant. KCl schmilzt ab 750 °C, NaCl ab 800 °C, beide können dann als anorganischer Dampf entweichen. Als Mechanismus für die Entstehung von HCl wird die Umsetzung der Chloride zu Sulfaten vorgeschlagen (Kaufmann, Nussbaumer 1999):



¹ Ullmann I-Typ: Kupplungsreaktionen halogener Arene; Ullmann II-Typ: Bisaryletherbildung durch Etherbrückenschluß

Obwohl in den letzten Jahren viele Untersuchungen zur Schadstoffbildung, insbesondere der Dioxine und Furane, sowohl in Form von Pyrolyseexperimenten als auch in Verbrennungsapparaturen verschiedener Größe durchgeführt wurden, bleiben viele Fragen zum Bildungsmechanismus und -bedingungen offen, da viele Parameter, wie z.B. die Temperatur und Zusammensetzung der Verbrennungsgase, eine Rolle spielen und die große Datenmenge einer eindeutigen Interpretation nur schwer zugänglich ist.

2.3 Technische Maßnahmen zur Minderung der PCDD/F-Emissionen bei Verbrennungsprozessen

Bei Verbrennungsanlagen nach der 17. BImSchV werden aufgrund des Grenzwertes für Dioxine von 0,1 ng I-TEQ/m³ seit Jahren Maßnahmen zur Reduzierung dieser Emissionen angewendet¹. Diese Maßnahmen lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- Primärmaßnahmen: Steuerung der Feuerungstechnik, Geometrie von Verbrennungsraum und Kesselbereich, Einfluß des Input-Materials, Zusatz von Additiven.
- Sekundärmaßnahmen: Staubabscheidung durch verschiedene Filtertypen und Zykclone, Quenching, absorptive Abgasreinigung (Naßwaschverfahren), Heißentstaubung
- Tertiärmaßnahmen: Feinreinigung der Abgase am Prozeßende durch Aktivkohle/Koks-Filter oder Katalysatortechnik.

In der vorliegenden Arbeit geht es um die Anwendung von Primärmaßnahmen. Dennoch sollen im folgenden auch die Sekundär- und Tertiärmaßnahmen kurz erläutert werden.

2.3.1 Primärmaßnahmen

Einfluß der Feuerungstechnik

Zu guter Ausbrandqualität sind bekanntermaßen hohe Temperaturen im Brennraum, lange Verweilzeiten und eine gute Durchmischung der Brenngase mit der Sekundärluft unabdingbar. Es gilt hier der „drei-T-Leitsatz“ "Temperature, Time, Turbulence".

¹ Natürlich dienen solche Maßnahmen auch der Reduzierung des CO, SO₂ und NO_x-Ausstoßes, der ebenfalls vom Gesetzgeber reglementiert wird.

Zur Gewährleistung konstanter Abbrandbedingungen ist eine Verbrennungsregelung (λ - oder CO/ λ -Regelung) wichtig. Der Luftüberschuß sollte einen Wert zwischen 1,5 und 2 erreichen, der Sauerstoffgehalt im Abgas zwischen 5 und 12 % betragen (Jäger 1993). Eine zu geringe Sauerstoffzufuhr bewirkt eine unvollständige Verbrennung, eine zu große Sauerstoffkonzentration verschiebt jedoch die Deacon Reaktion in Richtung Cl_2 -Produktion (siehe Gl. 1, S. 8) und fördert damit die Bildung von chlororganischen Verbindungen (Vogg 1987). Zudem werden bei zu großer Luftzufuhr die Brenngase stark abgekühlt, was zu erhöhten CO und Kohlenwasserstoffemissionen führt.

Die Primärluft, die etwa 80 % der zugeführten Verbrennungsluft betragen sollte, muß gleichmäßig zugeführt werden, um das Glutbett nicht zu stören und das Mitreißen von Partikeln zu verhindern. Die Sekundärluft sollte nach Möglichkeit vorgewärmt sein, um eine zu große Abkühlung des Gasgemisches zu verhindern. Für eine gute Durchmischung ist der Druck der Sekundärluft und die Aufteilung der Düsen im Feuerraum wichtig. (Leichsenring et al. 1996).

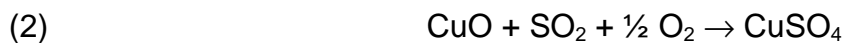
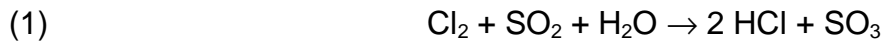
Der Wärmenutzungskessel sollte so konstruiert sein, daß möglichst wenig Ablagerungen in diesem Abschnitt der Anlage erfolgen, um die Möglichkeiten der Neubildung von Schadstoffen auf Partikeloberflächen einzuschränken.

Beeinflussung über den Input

Die Zusammenhänge zwischen Input-Material und Dioxinemissionen sind bislang eher qualitativ als quantitativ bekannt. Ein hoher Feuchtegehalt des Brennmaterials führt bei ungeeigneten Feuerungen zu schlechterem Ausbrand, folglich zu höheren Kohlenstoffgehalten in den Flugstäuben und damit zu vermehrter PCDD/F-Bildung. Hohe Schwermetall-, insbesondere Kupferkonzentrationen, in den Flugaschen ergeben ebenfalls erhöhte Dioxin- und Furanwerte (Vogg 1995). Sehr hohe Chloridgehalte im Input bewirken dagegen keinen Anstieg der PCDD/F-Emissionen, was darauf beruht, daß eine Sättigung der Flugaschen mit anorganischem Chlor schon bei relativ kleinen Chlorid-Konzentrationen eintritt (Fiedler, 1998). Nach Vogg ist aber der Chlorgehalt der Flugasche eine wichtigere Kennzahl für die PCDD/F-Bildung als die gemessene HCl-Konzentration im Rohgas.

Minderung durch Additive

Es ist möglich, durch Zugabe von Chemikalien in oder direkt hinter den Kessel die Bildung von PCDD/F herabzusetzen. Durch Zugabe von Schwefel in den Kessel (z.B. als schwefelhaltige Kohle) kann das für die Chlorierung verantwortliche molekulare Cl_2 zu HCl reduziert und Kupfer als Kupfersulfat gebunden werden (Tuppurainen 1998). Folgende Reaktionen werden vorgeschlagen:



Das durch Reaktion 1 entstehende SO_3 trägt vermutlich ebenso zur Bildung von Kupfersulfat bei:



Auch NH_3 eignet sich zur Desaktivierung von Schwermetall-Katalysatoren, da es mit seinem freien Elektronenpaar stabile Komplexe mit Übergangsmetallen wie Kupfer und Eisen bilden kann. Die besten Resultate wurden mit organischen Aminen wie z.B. Ethanolamin erzielt (Tuppurainen 1998). Laut Marutzky (1992) wirken Ammoniumverbindungen und Aminoplastharze darüber hinaus bei der Holzverbrennung als Ausbrandpromotoren, die den CO -Ausstoß senken, aber natürlich erhöhte Stickoxidemissionen mit sich bringen.

2.3.2 Sekundärmaßnahmen

Nach Verlassen des Feuerraumes erreicht das Rauchgas im Wärmetauscherbereich den kritischen Temperaturbereich zwischen 500 und 200 °C. Hier erfolgt besonders dann die Bildung von PCDD/F und anderen Substanzen, wenn sich Flugascheablagerungen bilden, da dann die Verweilzeit bei dieser Temperatur wesentlich größer ist, als bei dem im Rauchgas mitgeführten Flugstaub. Die Idee, die Flugasche dem Rauchgasstrom bereits im Hochtemperaturbereich zu entziehen, ist naheliegend, die Umsetzung aber mit Problemen verbunden. Für die **Heißentstaubung** wurden zum Beispiel Schlauchfilter und poröse Keramiken bei Temperaturen von 600-800 °C getestet und auch eine Reduzierung der PCDD/F im Reingas festgestellt (Maier-Schwinning et al. 1993, Durst 1990). Allerdings ist eine Verklebung der Filter zu befürchten, da bei den Temperaturen der Erweichungspunkt von glasbildenden Substanzen in der Flugasche (Al_2O_3 , SiO_2) überschritten werden kann. Eine weitere Ge-

fahr besteht im Durchbrechen von Schwermetallsalzen durch den Filter, da deren Dampfdruck bei Temperaturen von 600-800 °C z.T. merklich hoch ist.

Eine Möglichkeit, die Schadstoffbildung zu verringern, ist die schnelle Abkühlung der Rauchgase (**Quenchen**). Die Abkühlung wird durch Einsprühen von Wasser oder Dampf erreicht, wobei allerdings teilweise auf Wärmerückgewinnung verzichtet werden muß, da die Wärme zur Verdampfung des Wassers eingesetzt wird (Leichsenring et al. 1996).

Zur Entfernung des belasteten Flugstaubes aus dem Rauchgas werden **Zyklone**, Elektro- und Gewebefilter eingesetzt. Der Wirkungsgrad von Massenkraftabscheidern (Zyklonen) ist begrenzt, sie sind dafür aber betriebssicher und wartungsarm. **Gewebefilter** haben einen hohen Wirkungsgrad, da sie das Abgas fast vollständig entstauben können (Marutzky 1988). Bei einer Betriebstemperatur von unter 170 °C ist eine Neubildung von PCDD/F nicht zu beobachten, bei Temperaturen über 200 °C findet wie bei Elektrofiltern eine de novo-Synthese statt (Tejima et al. 1994). Bei **Elektrofiltern** ist dieses seit langem bekannt. Sie wurden früher bei ca. 300 °C betrieben und stellten die Hauptquelle für PCDD/F dar. Von der TA Luft wird eine Betriebstemperatur von < 250 °C vorgeschrieben, allerdings wurde von Düwel (1991) selbst bei 170 °C vereinzelt PCDD/F-Bildung auf Flugaschen nachgewiesen.

Naßwäscher werden in Müllverbrennungsanlagen zur Entfernung von sauren Gasen (HCl, SO₂ etc.) verwendet. Über die Entfernung von PCDD/F aus dem Rauchgas durch Naßwäscher gibt es unterschiedliche Aussagen. Verschiedentlich wurde über eine Reduzierung von partikelgebundenen PCDD/F um bis zu 70 % berichtet (Maier-Schwinning et al. 1993). Auf der anderen Seite wird aber auch eine erhöhte Dioxin-Konzentrationen nach den Wäschern beschrieben (Marklund et al. 1992). Außerdem wurden Verschiebungen des Homologenmusters und Chlorierungsreaktionen beobachtet (Leichsenring et al. 1996). Laut Vogg (1995) besteht bei den eingesetzten Materialien in Naßwäschern (z.B. Polypropylen oder Gummierung) die Gefahr von unkontrollierten Adsorptions- und Desorptionsreaktionen der PCDD/F, die das Input/Output-Ergebnis stark verfälschen können.

2.3.3 Tertiärmaßnahmen

Hierunter werden Feinreinigungsmethoden am Ende der Prozeßverfahrenskette zusammengefaßt. Es können zwei Gruppen von Tertiärmaßnahmen unterschieden werden: Adsorptions- und Oxidationsverfahren.

Als Materialien für **Adsorptionsfilter** kommen Aktivkohle, Koks (vor allem auf Braunkohlebasis), Gemische von Kohle oder Koks mit Kalk und z.T. auch mineralische Adsorbentien wie der hydrophobe DAY-Zeolith in Betracht. Man unterscheidet folgende Verfahrensvarianten: Bettfilter (Festbettfilter oder Wanderbettfilter), Wirbelschichtfilter und die Filterschichttechnik (Leichsenring et al. 1996). Adsorptive Reinigungstechniken haben den Vorteil, daß nicht nur organische Spurenstoffe wie PAK und PCDD/F abgeschieden werden, sondern zugleich auch Schwermetalle und saure Gase. Als Nachteil ist die Entsorgung der hochkontaminierten Adsorbentien zu nennen, die entweder in Untertagedeponien abgelagert oder ihrerseits einer Verbrennung zugeführt werden müssen (im Idealfall in der gleichen Feuerung).

Unter den Verfahren zur **oxidativen Rauchgasreinigung** ist vor allem das SCR-Verfahren zu nennen (Selective Catalytic Reduction). Dieses Verfahren unter oxidativer Rauchgasreinigung einzuordnen, ist auf den ersten Blick verwirrend, da es sich zunächst um ein reduktives Verfahren handelt. Es wurde in erster Linie zur Entstickung der Abgase genutzt. Dabei werden Katalysatoren auf z.B. TiO_2 -Basis genutzt, die mit Schwermetalloxiden dotiert werden. Durch Zugabe von Ammoniak wird NO_x in einer Komproportionierungsreaktion zu Stickstoff reduziert. Obwohl diese De NO_x -Anlagen im kritischen Temperaturbereich arbeiten, werden Dioxine hier nicht gebildet, sondern oxidiert. Morsbach et al. (1996) berichteten von einem Katalysator, auf dem Dioxine und Furane zu H_2O , CO_2 und HCl oxidiert werden (BASF O 4-86). In Bezug auf organische Substanzen wie PCDD/F handelt sich also um ein oxidatives Reinigungsverfahren für Rauchgase.

3 Untersuchte Substanzklassen

3.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F)

Bei den PCDD/F handelt es sich um tricyclische chlorierte aromatische Diether bzw. Ether mit insgesamt 210 Einzelverbindungen (Kongeneren). Dabei entfallen auf die Dioxine 75 und auf die Furane 135 Kongenere (Abbildung 3.1). Man unterscheidet je nach Chlorierungsgrad acht Homologengruppen mit unterschiedlicher Isomerenzahl. PCDD/F sind schwerflüchtige, lipophile und persistente Substanzen, die einen hohen Bioakkumulationseffekt aufweisen. Sie können sich im Körperfett von Organismen um den Faktor 100 bis 20.000 gegenüber der Umwelt anreichern (Fellenberg 1992). PCDD/F werden hauptsächlich durch anthropogene Prozesse in die Umwelt freigesetzt. Zu diesen Prozessen gehören vor allem industrielle Verfahren und thermische Prozesse (Fiedler, Hutzinger 1991). Natürliche Quellen sind Waldbrände oder Vulkanausbrüche. Gezielt hergestellt werden sie ausschließlich zur Verwendung als Standardsubstanzen in der Analytik. PCDD/F sind als Gefahrstoffe eingestuft, deren Umgang in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe geregelt ist (TRGS 557).

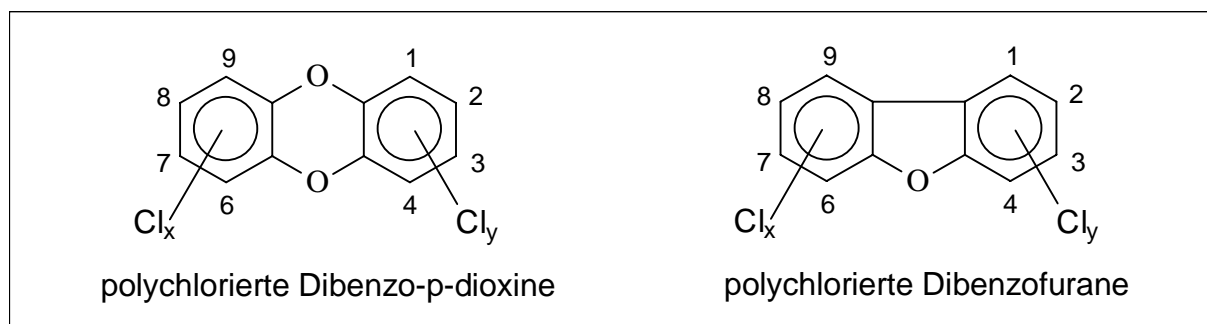


Abbildung 3.1: Strukturen der PCDD/F

Aus toxikologischer Sicht sind vor allem die 17 Kongenere relevant, die Chloratome in 2,3,7,8-Position tragen. Der unterschiedlichen Toxizität der 17 untersuchten Kongenere wird dadurch Rechnung getragen, daß ihnen verschiedene Wichtungsfaktoren zugeordnet werden (Toxizitätsäquivalenzfaktoren, Tabelle 3.1). Als das „toxischste jemals synthetisierte, nicht natürlich vorkommende Molekül“ (Fiedler Hutzinger 1991) gilt das 2,3,7,8-TeCDD (Seveso-Dioxin), welchem der Faktor 1 zugeordnet wurde. Zur Ermittlung des Toxizitätsäquivalents einer Probe werden die analytischen Meßwerte mit den entsprechenden Faktoren multipliziert und aufsummiert. So wird zum einen eine vergleichende Risikoabschätzung des Untersuchungsmaterials ermöglicht,

zum anderen bildet dieser Wert häufig die Basis zur Berechnung von Grenzwerten, z.B. in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) oder der Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV). In der vorliegenden Arbeit wurden die international gebräuchlichen I-TEF-Werte zur Berechnung des Toxizitätsäquivalents verwendet. Zusätzlich zu den 2,3,7,8-Kongeneren wurden die Homologensummen der tetra- bis octachlorierten Dioxine und Furane in dieser Arbeit ermittelt.

Tabelle 3.1: Toxizitätsäquivalenzfaktoren der PCDD/F nach BGA (VDI-3499 1993) und nach NATO-CCMS „I-TEF“ (Ballschmiter 1996)

Dioxine	I-TEF	TEF (BGA)	Furane	I-TEF	TEF (BGA)
2,3,7,8 TeCDD andere TeCDD	1	1 0,01	2,3,7,8-TeCDF	0,1	0,1 0,01
1,2,3,7,8-PeCDD andere PeCDD	0,5	0,1 0,01	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF andere PeCDF	0,05 0,5	0,1 0,1 0,01
1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD andere HxCDD	0,1	0,1 0,01	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF andere HxCDF	0,1	0,1 0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD andere HpCDD	0,01	0,01 0,001	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF andere HpCDF	0,01	0,01 0,001
OCDD	0,001	0,001	OCDF	0,001	0,001

Die Bildung von PCDD/F in der Abkühlungsphase von Hochtemperaturprozessen läuft sowohl kinetisch als auch thermodynamisch gesteuert ab. Luthardt und Schulte (2000) haben unter Zuhilfenahme des MOPAC-Programmpaketes semiempirische Berechnungen der Bildungswärmen von den 17 2,3,7,8-Kongeneren durchgeführt und relative Stabilitäten innerhalb der Gruppen berechnet. In Tabelle 3.2 sind die berechneten Bildungswärmen (HOF „Heat of Formation“) und die Dipolmomente der Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 3.2: Bildungswärmen und Dipolmomente der 17 2,3,7,8-Kongenere der PCDD/F (Luthardt, Schulte 2000)

Kongener	Bildungs- wärme [kJ/mol]	Dipol- moment [debye]	Kongener	Bildungs- wärme [kJ/mol]	Dipol- moment [debye]
2378-TeCDD	-186,0	0,013	2378-TeCDF	-36,0	0,399
12378-PeCDD	-191,6	1,239	12378-PeCDF	-45,8	1,596
123478-HxCDD	-195,5	0,361	23478-PeCDF	-45,5	0,985
123678-HxCDD	-196,9	0,009	123478-HxCDF	-53,6	0,427
123789-HxCDD	-195,8	2,354	123678-HxCDF	-54,9	0,680
1234678-HpCDD	-199,5	1,149	123789-HxCDF	-36,0	2,587
OCDD	-202,1	0,018	234789-HxCDF	-53,9	2,082
			1234678-HpCDF	-61,6	0,903
			1234789-HpCDF	-43,1	1,365
			OCDF	-48,9	0,121

3.2 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Unter dieser Verbindungsklasse sind kondensierte aromatische Ringsysteme mit mindestens zwei Benzolringen zusammengefaßt. Diese Verbindungen haben ebenfalls hohe Siedepunkte, eine geringe Wasserlöslichkeit und sind schwer abbaubar. Obwohl sie nicht gezielt hergestellt werden, sind sie ubiquitär vorhanden. PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen organischen Materials, d.h. man findet sie z.B. in Autoabgasen, Emissionen von Müllverbrennungsanlagen ebenso wie bei der Holzverbrennung, auf Räucherwaren und im Zigarettenrauch (Rump, Scholz 1995). Natürliche Quellen stellen Vulkanismus und Waldbrände dar.

Die meisten Komponenten ab vier Ringen besitzen mutagene und kanzerogene Wirkung (Grimmer 1992). In dieser Arbeit wurden die in der US EPA Testmethode 610 (Environmental Protection Agency 1984) vorgeschlagenen 16 Einzelkomponenten (Abbildung 3.2) bestimmt, um die Belastung mit PAK in einer Probe abzuschätzen. Diese Gruppe umfaßt zwei- bis sechs-kernige PAK.

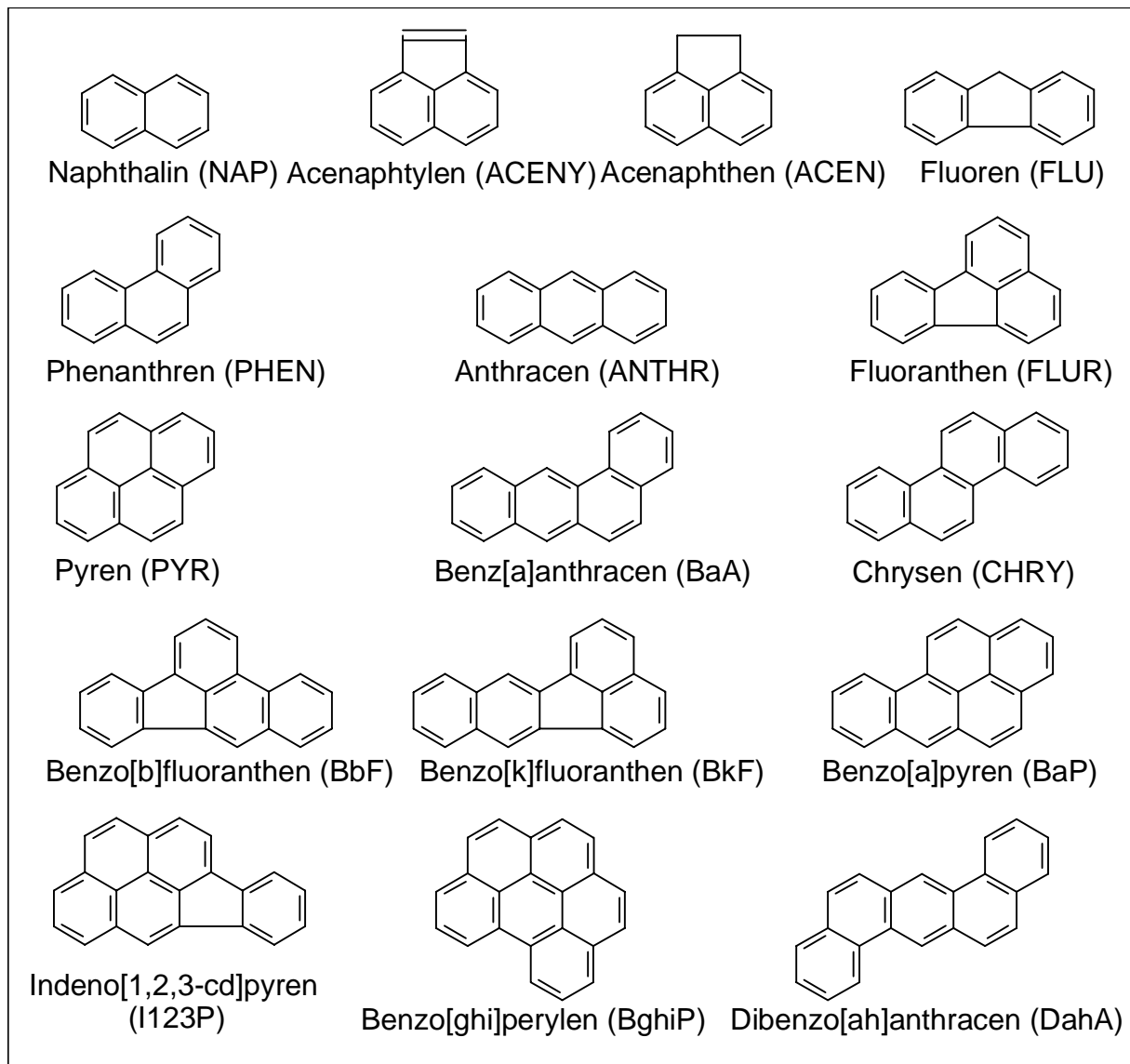


Abbildung 3.2: 16 Leitsubstanzen der PAK nach US EPA und in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen

3.3 Untersuchte Elemente

3.3.1 Natrium (Na), Kalium (K)

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind in der Erdkruste (einschließlich Luft- und Wasserhülle) etwa gleich häufig vertreten (Na 2,6 %, K 2,4 %). Kalium ist ein essentielles Element für Pflanzen, deren Wachstum oft durch die Menge des verfügbaren Kaliums begrenzt wird (Greenwood, Earnshaw 1988). Das aus Gestein herausgelöste Kalium wird stärker an komplexe Silikate und Aluminiumsilikate im Boden gebunden (Ionenaustausch in Tonerden) und wird von Pflanzen inkorporiert, wohingegen das Natrium ins Meer gelangt, da Kalium-Salze mit großen Anionen schwerer löslich sind

als die des Natriums. Natrium ist daher in den Ozeanen 30 mal häufiger vertreten ist als Kalium. In Pflanzen dagegen ist das Verhältnis von Kalium zu Natrium weit gestreut zwischen 13 in Hanf und 90 in Futtergras. In Holz ist 60 mal soviel Kalium enthalten wie Natrium (Kaufmann, Nussbaumer 1999). Natrium ist für Pflanzen lediglich ein Mikronährstoff, der eine Rolle bei osmotischen Vorgängen spielt. Rein pflanzenfressende Tiere müssen daher Natrium separat aufnehmen, denn in tierischen Organismen ist es ein Makroelement und kommt in etwa gleich großen Mengen wie Kalium vor (Römpp 1992).

3.3.2 Calcium (Ca), Magnesium (Mg)

Die Elemente Calcium und Magnesium sind unter den Erdalkalimetallen die häufigsten (Ca. 3,39 %, Mg 1,94 %) (Hollemann, Wiberg 1985). Das Calcium ist für Pflanzen einer der wichtigsten Wachstumsfaktoren und spielt auch für Tier und Mensch eine sehr große Rolle, da es am Aufbau von Stützsubstanzen (Knochen, Gehäuse, Schalen), bei der Zellwandbildung, Muskelkontraktion und bei der Blutgerinnung beteiligt ist. Ein Bestandteil des Chlorophylls ist das Magnesium, das auch sonst eine Rolle im Pflanzenstoffwechsel spielt (z.B. im Zitronensäure-Zyklus) (Römpp 1992).

3.3.3 Eisen (Fe)

Eisen ist ein essentielles Spurenelement in tierischen und pflanzlichen Organismen, wo es die Photosynthese sowie die Bildung von Chlorophyll und Kohlehydraten beeinflusst (Römpp 1992). Es ist mit 4,7 % das vierthäufigste Element in der Erdrinde (Hollemann, Wiberg 1985). In Böden liegt es bei normalen pH-Werten als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vor. Durch Reduktion zum Fe II wird es in eine für Pflanzen verfügbare Form gebracht. Nimmt diese Verfügbarkeit unter anaeroben Bedingungen, z.B. durch Bodenverdichtung, zu stark zu, kann sich Eisentoxizität bemerkbar machen (Fellenberg 1992).

3.3.4 Mangan (Mn)

Ähnliches wie für Eisen gilt auch für Mangan, das ebenfalls ein lebenswichtiges Spurenelement für Pflanzen und Tiere ist. Im Boden liegt es hauptsächlich als Braunstein (MnO_2) vor und geht unter reduzierenden Bedingungen in das wasserlösliche Mn II über, das so pflanzenverfügbar wird und eine wichtige Rolle bei der Photosynthese

spielt (Fellenberg 1992). Der Mangan-Gehalt von Kiefernholz beträgt z.B. 0,18 g pro kg Trockensubstanz, in Birkenholz finden sich sogar 0,25 g (Römpp 1992). In größeren Konzentrationen ist Mangan toxisch, es kann beim Menschen zu Schädigungen des Nervensystems mit Sprach- und Bewegungsstörungen führen.

3.3.5 Arsen (As)

Das Halbmetall Arsen und seine Verbindungen gelten als krebserregende Arbeitsstoffe (TRK-Wert 0,1 mg/m³), sind aber dennoch in allen organischen Geweben enthalten. Seine Rolle als Spurenelement ist noch nicht eindeutig geklärt, ihm wird u.a. eine Erhöhung des Umsatzes von Kohlehydraten bei Pflanzen und Tieren zugeschrieben. Die Anwendung von Arsen-Verbindungen in Pflanzenschutzmitteln ist in der BRD seit 1974 verboten (Römpp 1992). Als Mineral findet man Arsen sowohl anionisch in Form von Eisen-, Kupfer- oder Nickelarsenid, als auch kationisch gebunden als Sulfid oder Oxid. Seine Häufigkeit in der Erdrinde ist mit $5,5 \times 10^{-4}$ Gew.% eher niedrig (Holleman, Wiberg 1995). Arsen ist unter normalen Brandbedingungen flüchtig. Es wurde nachgewiesen, daß bei der Verbrennung von arsenhaltigen Hölzern ca. 20 % des enthaltenen Arsens in den gas- oder dampfförmigen Zustand übergehen, der Rest bleibt in Aschen und Filterstäuben (Marutzky 1990).

3.3.6 Chrom (Cr)

Als Spurenelement ist Chrom essentiell, die Spanne zwischen notwendiger und toxischer Konzentration ist hier besonders groß. Metallisches Chrom und seine dreiwertigen Verbindungen gelten weder als hautreizend noch als mutagen oder kanzerogen (Römpp 1992). Die sechswertigen Chromverbindungen mit Ausnahme der wasserunlöslichen Verbindungen werden dagegen als Kanzerogene der Klasse 2 eingestuft. Chrom ist mit $1,9 \times 10^{-2}$ Gew.% in der Erdrinde vertreten und damit häufiger als Arsen.

3.3.7 Kupfer (Cu)

Kupfer (II)-Ionen wirken auf Algen und Mikroorganismen schon in sehr geringen Mengen toxisch. Für viele Pflanzen ist es dagegen als Bestandteil von Kupfer-Proteinen mit Enzym-Funktion ein lebensnotwendiges Spurenelement. Die Bildung von Chlorophyll wird begünstigt durch das kupferhaltige Plastocyanin der Chloroplasten (Römpp

1992). Bei Konzentrationen von mehr als 20 mg/kg Trockensubstanz treten allerdings toxische Effekte auf, es kann zur Beeinträchtigung des Wurzelwachstums kommen (Fellenberg, 1992; Rump, Scholz 1995).

3.3.8 Zink (Zn)

Zink ist ein essentielles Spurenelement für Pflanzen, Tiere, Menschen und Mikroorganismen. Toxische Wirkungen auf Pflanzen setzen erst bei 200 mg/kg Trockensubstanz ein (Fellenberg 1992). Durch sehr geringe Zn-Gaben können einige Pflanzenkrankheiten, wie Zwergwuchs und Chlorophyll-Defekt geheilt werden, allerdings sind Konzentrationen von mehr als 100 mg/L Nährlösung bereits schädlich (Römpp 1992). Wie Arsen hat Zink einen relativ hohen Dampfdruck und wird bei Verbrennungen daher zum Teil gasförmig emittiert.

3.3.9 Bor (B)

Bor ist ein Nichtmetall, das in der Natur nur in Form von Sauerstoffverbindungen (Borsäure, Borate) anzutreffen ist. Bor-Verbindungen kommen im Spurenbereich in allen Organismen und Böden vor. Sie spielen in Pflanzen für die Zellteilung und damit für das Wachstum eine essentielle Rolle. In Roggen findet man z.B. 3,1 mg Bor/kg Trockensubstanz, in der Bohne sind es 43 mg, in Mohn sogar 95 mg Bor (Römpp 1992).

Die fünf zuletzt beschriebenen Elemente werden oder wurden als anorganische Wirkstoffe in Holzschutzmitteln eingesetzt (Marutzky 1992):

Element	Eingesetzte Verbindungen
Arsen	As_2O_3 , Na_3AsO_4
Chrom	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Kupfer	CuSO_4
Zink	ZnCl_2
Bor	H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

4 Material und Methoden

4.1 Verbrennungsversuche

4.1.1 Verbrennungsversuche in technischem Maßstab in Silixen

Die ersten 12 Verbrennungsversuche wurden an einer automatischen Unterschubfeuerung SRW-U (O_2 -geregelt über λ -Sonde), mit integriertem Rauchgasentstauber und einer Nennwärmeleistung von 250 kW auf dem Versuchsstand der Firma BHSR Energie- und Umwelttechnik GmbH in Extertal-Silixen in vier Serien durchgeführt.

T: Temperaturmeßstelle

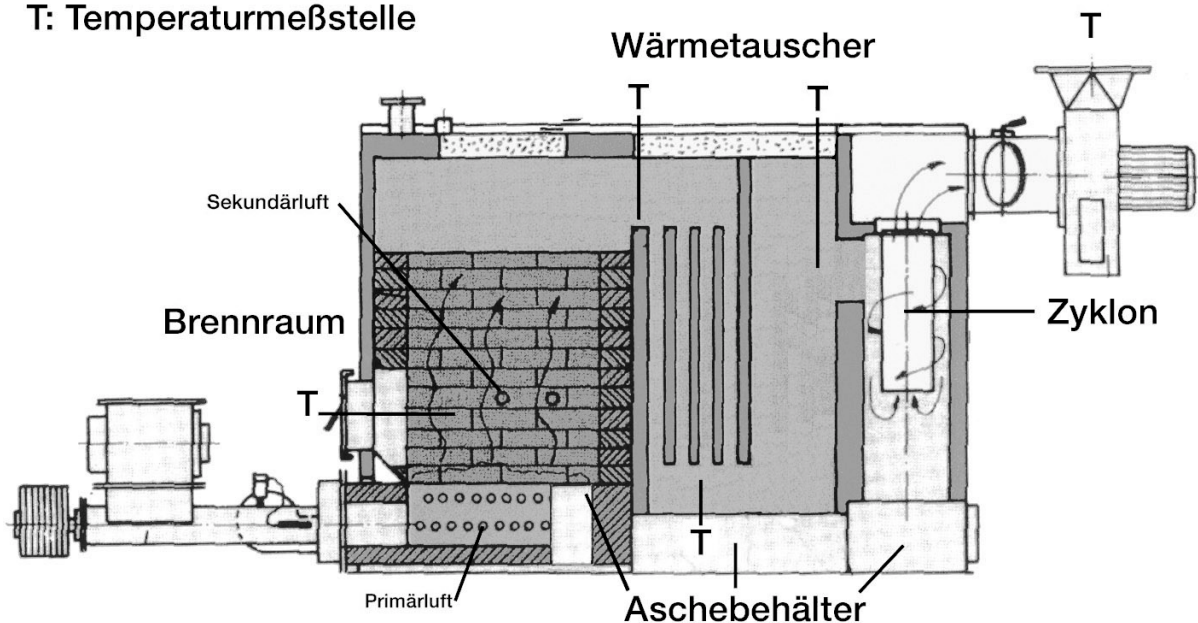


Abbildung 4.1: Automatische Unterschubfeuerung mit integriertem Rauchgasentstauber und einer Leistung von 250 kW.

Die Dauer einer Verbrennung betrug ca. 8 Stunden, wobei die ersten zwei Stunden für die Optimierung des Ofens und Einstellung konstanter Bedingungen benötigt wurden. Dann erst wurde die Sonde zur Rauchgasprobenahme positioniert und die Pumpe zur isokinetischen Entnahme des Teilstroms eingeschaltet und eingeregelt. Das entnommene Rauchgasvolumen pro Versuch betrug ca. 12 Nm³, die Probenahmedauer 6 h. Die anfallenden Aschen stammten aus der gesamten Verbrennungsdauer.

In der **ersten Versuchsreihe** wurde der Ist-Zustand der Anlage beim Verbrennen verschiedener Materialien durch Messen der auftretenden Emissionen und Untersu-

chung der Ascherückstände ermittelt. Die Versuche wurden bei unveränderter Ofengeometrie und Regelungstechnik mit folgenden Brennmaterialien durchgeführt:¹

1. Fichte unbehandelt
2. Spanplatte mit Ammoniumsulfathärter
3. Spanplatte mit Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridhärter (Gewichtsverhältnis 3:1)
4. unbehandeltes Fichtenholz und mit Holzschutzmittel auf Chrom-Kupfer-Bor-Basis (CKB) behandeltes Fichtenholz (Gewichtsverhältnis 3:1)

Die **zweite Versuchsreihe** bestand aus folgenden Verbrennungsversuchen:

1. Verbrennung von unbehandeltem Fichtenholz; Einbau eines einfachen Gewölbes in den Brennraum. Durch diese Maßnahme sollte eine größere Turbulenz, d.h. eine bessere Durchmischung von Brenngasen und -luft erreicht werden, um so die Ausbrandbedingungen zu optimieren.
2. Verbrennung von Spanplatte mit Ammoniumsulfathärter; Gewölbe im Brennraum (siehe 1.) und Rauchgasrückführung zur Reduzierung der Stickstoffoxidbildung.

Vor Durchführung der **dritten Versuchsreihe** wurde die Regelung der Brennstoffzufuhr verbessert und die Einstellung der Primär- und Sekundärluftzufuhr sowie der Rauchgasrückführung dahingehend verändert, daß diese reproduzierbar wurden. Die neue λ -Steuerung stand bis zum Ende des Projektes zur Verfügung. Um Aussagen über die thermische Belastung der Aschen während eines Verbrennungsversuches und in der Abkühlphase treffen zu können wurden zusätzliche Temperaturfühler in den Bereichen installiert, in denen sich Aschen ablagern. Die neue Regelung wurde zunächst ohne PCDD/F-Messung und ohne Ascheprobenahme optimiert (Verbrennung von Fichtenholz und Spanplatten). In der Serie wurden dann zwei Versuche durchgeführt:

1. unbehandeltes Fichtenholz
2. Spanplatte mit Ammoniumsulfathärter; mit Rauchgasrückführung

In der **vierten Versuchsreihe** wurden bei bestehender Regelungstechnik weitere bauliche Maßnahmen getestet. Daher wurde von der Firma Spänex ein Doppelgewölbe in die Brennkammer eingebaut, durch das der Rauch S-förmig geleitet wird. Da-

¹ Die Versuche 1.-3. wurden zu Beginn des Projektes von Frau Dipl.-Chem. C. Else durchgeführt, die ihre Ergebnisse und das Probenmaterial zur Verfügung gestellt hat.

durch sollte bessere Durchmischung der Brenngase im Ofen und somit ein besserer Ausbrand erreicht werden. In dieser Serie wurden vier Versuche durchgeführt:

1. unbehandeltes Fichtenholz; Doppelgewölbe, Sekundärluftzufuhr über Mulde
2. unbehandeltes Fichtenholz; Doppelgewölbe; Sekundärluftzufuhr über Mulde und im Überströmbereich des 1. Gewölbes
3. unbehandeltes Fichtenholz; Doppelgewölbe, Sekundärluftzufuhr wie bei 2.; Einbau von Turbulatoren in den Wärmetauscher (Zickzackbleche mit Löchern, die auf die Wassertaschen gehängt wurden.
4. Spanplatte mit Ammoniumsulfathärter; Doppelgewölbe (ohne Turbulatoren), Sekundärluftzufuhr wie bei 2.

In Tabelle 4.1 auf S. 28 findet sich eine Übersicht über die in Silixen durchgeführten Verbrennungsversuche.

Ascheprobenahme

Die Aschen wurden nach Abkühlen des Ofens am nächsten Vormittag entnommen. Pro Brandversuch wurden jeweils vier Ascheproben genommen: Brennraumasche, Wärmetauscherasche, Zyklonasche und Asche aus dem Rauchgasrohr. Die in der Feuermulde verbliebene Asche wurde mit einem Schieber bzw. Besen zu der bereits im Aschenraum befindlichen Brennraumasche befördert und von dort mit einem Metallschieber entnommen. Aufgrund der Ofengeometrie war die vollständige Entnahme der Asche aus dem Ofen nicht möglich. Mit einer langstieligen Drahtbürste wurden die Flächen des Wärmetauschers und des Zyklons gereinigt. Die Ablagerungen fielen in die darunter befindlichen Aschenräume, in denen sich bereits die während der Versuche in diesen Kesselbereichen angefallenen Aschen befanden. Der Ruß aus dem Rauchgasrohr wurde durch eine Reinigungsklappe ebenfalls mit Hilfe einer langstieligen Bürste zusammengefeegt und anschließend entnommen. Auch hier war die vollständige Entnahme der gesamten Asche nicht möglich.

Rauchgasprobenahme

Die gesamte Probenahme des Rauchgases wurde von Herrn Dr. Strecker (WKI) durchgeführt und erfolgte für die PCDD/F und PAK isokinetisch nach der Filter-Kühler-Methode (VDI-Richtlinie 3499, Blatt 2E von März 1993). Das Meßgas wird dabei über eine mit Glaswolle gestopfte Kartusche (als Partikelfilter) gesaugt, durch ei-

nen Intensivkühler getrocknet und verbleibende Aerosole in einer mit Feststoffadsorbens (XAD-2) gefüllte Kartusche niedergeschlagen.

In Einzelfällen wurde der Gesamtstaubgehalt nach einer Konventionsmethode (1. BImSchV, Anlage III Nr. 2.2) bestimmt. Im Rauchgas wurden online die Gehalte an O_2 , CO_2 , CO , NO_x , SO_2 , HCl und KW gemessen. Außerdem wurden Temperaturmessungen der Brandgase in allen Ofenbereichen während der Versuchsdauer aufgezeichnet (Feuerraum, Wärmetauscher, Zyklon, Rauchgasrohr). Genaue Meß- und Geräteparameter sind in Anhang D aufgeführt. Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte zu kontinuierlich aufgezeichneten Parametern sind Mittelwerte der Halbstunden-Mittelwerte.

Versuche zur thermischen Belastung von Ascheproben

Zwei Asche-Rückstellproben von der Verbrennung unbehandelter Fichte aus der dritten Serie wurden einer dem Brandversuch entsprechenden Temperaturbehandlung unterzogen. Es handelte sich dabei um Asche aus dem Wärmetauscher (Aschetemperatur während des Brandversuches $170\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Asche aus dem Zyklonbereich (Aschetemperatur während des Brandversuches $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Von den Aschen wurden jeweils 25 g in einen 1 L Rundkolben eingewogen und offen 8 Stunden lang im Trockenschrank bei der entsprechenden Temperatur in normaler Umgebungsluft erhitzt. Die anschließende Probenaufarbeitung erfolgte analog zur Aufarbeitung der Ascheproben in Abschnitt 4.4.

4.1.2 Verbrennungsversuche am Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)

Am Versuchsstand des WKI in Braunschweig wurden sieben weitere Verbrennungsversuche bei bestehender Regelung und unveränderter Ofengeometrie durchgeführt. Bei dem Versuchsstand handelt es sich um ein Vorofensystem mit einer Nennwärmeleistung von ca. 65 kW (Abbildung 4.2).

Durch Variation der Förder- und Stillstandzeit der Förderschnecke wurde der Durchsatz des Brandgutes und damit die Leistung des Ofens verändert. Es wurden Versuche unter Vollast und unter Teillast gefahren, um die Auswirkungen auf Emissionen und Schadstoffbildung zu untersuchen. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Brennmaterialien durchgeführt.

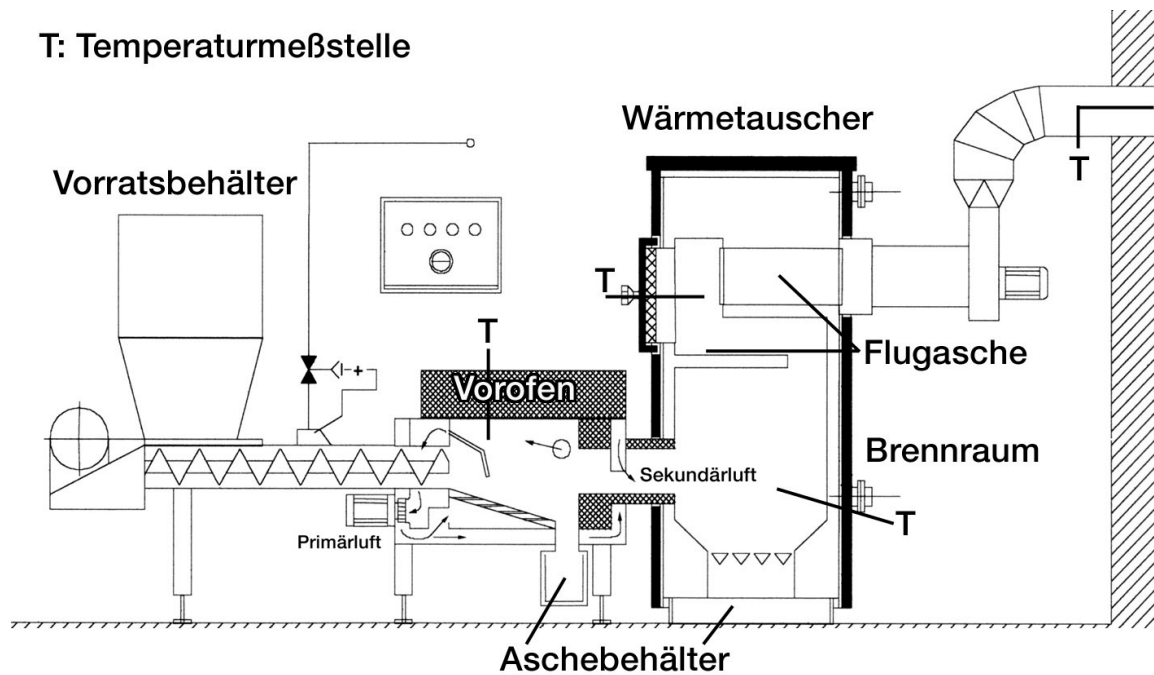


Abbildung 4.2: Verbrennungsofen am Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, mit Vorofensystem und 65 kW Nennwärmeleistung

1. unbehandeltes Fichtenholz und Kiefernholz (Gewichtsverhältnis 3:1), Vollast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 13,0 kg; abgeführte Leistung 29,5 kW)
2. unbehandeltes Fichtenholz und Kiefernholz (Gewichtsverhältnis 3:1), Mittellast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 11,1 kg; abgeführte Leistung 24,5 kW)
3. unbehandeltes Fichtenholz und Kiefernholz (Gewichtsverhältnis 3:1), Teillast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 8,2 kg; abgeführte Leistung 13,9 kW)
4. Spanplatte mit Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridhärter (Gewichtsverhältnis 3:1) Vollast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 12,6 kg; abgeführte Leistung 32,5 kW)
5. Spanplatte mit Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridhärter (Gewichtsverhältnis 3:1) Teillast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 7,9 kg; abgeführte Leistung 14,9 kW)
6. Fichtenholz unbehandelt und mit CKB-haltigem Schutzmittel behandelt (Gewichtsverhältnis 3:1); Vollast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 11,7 kg; abgeführte Leistung 25,8 kW)
7. Fichtenholz unbehandelt und mit CKB-haltigem Schutzmittel behandelt (Gewichtsverhältnis 3:1); Teillast (verbrannte Holzmenge pro Stunde 7,7 kg; abgeführte Leistung 11,8 kW)

Die Angabe der verbrannten Holzmenge bezieht sich auf atro, d.h. absolut trockenes Holz. Auf S. 29 in Tabelle 4.2 ist eine Übersicht über die am WKI durchgeführten Experimente wiedergegeben.

Ascheprobenahme

In diesem Ofen fielen nach jedem Versuch drei zu entnehmende Aschen an: im Feuerraum, im Brennraum und die sogenannte Flugasche im Wärmetauscherbereich. Die im Vorofen anfallende Asche wurde nach Abkühlung des Ofens am nächsten Tag mit einem Besen zusammengefeht und in den Aschekasten befördert, aus dem sie ohne Verluste entnommen werden konnte. Die an den Wänden des Brennraumes anhaftenden Ruß- und Aschepartikel wurden mit einem Besen entfernt und fielen durch den Rost in den darunterbefindlichen Ascheraum, aus dem die Asche dann mit einem Metallschieber entnommen wurde. Die Zwischenräume der Wärmetauscher wurden mit einer Drahtbürste gereinigt, die Aschen fielen auf ein Zwischenblech und konnten von dort entnommen werden.

Rauchgasprobenahme

Die Rauchgasprobenahme für PCDD/F und PAK wurde entsprechend den Versuchen an der 250 kW Unterschubfeuerung in Silixen isokinetisch nach der Filter-Kühler-Methode (VDI 3499 1993) durchgeführt.

4.1.3 Laborverbrennungsapparatur am Institut für Ökologische Chemie (TUBS)

Zum Abschluß wurden zwei Verbrennungsversuche an einer Laborverbrennungsapparatur, bestehend aus einem 1 m langen Quarzrohr in einem temperaturgeregelten Röhrenofen in einer Atmosphäre von synthetischer Luft durchgeführt (Abbildung 4.3). Der Ofen wurde bei 700 °C betrieben, mit Hilfe eines Rotameters wurde die Zufuhr an synthetischer Luft auf 1 L/min eingestellt und durch zeiterfaßte Wasserverdrängung in einem Standzylinder überprüft. Am Ende des Verbrennungsrohres befand sich ein ca. 10 cm langes Glasrohrstück mit 0,5 g Glaswolle (8), auf der sich größere Aschepartikel ablagern konnten. Dieses Glasrohr wurde mit Hilfe eines Heizbandes auf über 300 °C erhitzt, um einen Temperaturbereich zu simulieren, der für de novo-Synthese geeignet ist. Im anschließenden Kugelkühler wurden die Brandgase auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kartusche mit Glaswolle und XAD-2 (10, 11) entsprachen der Probenahme bei den anderen Verbrennungsöfen. In der mit Toluol ge-

füllten Waschflasche mit vorgeschalteter Sicherheitswaschflasche wurden die nicht partikelgebundenen Substanzen erfaßt.

Durchführung der Verbrennung

Das Verbrennungsgut wurde vor dem Versuch in einer Rotationssiebmühle (Firma Retsch, Lochsieb 5 mm) zerkleinert. Es wurden nacheinander viermal 750 mg Späne im Quarzschiffchen verbrannt. Die Verweilzeit des Schiffchens im Ofen betrug jeweils 10 min, die anschließende Abkühlzeit 5 min. Dann wurde das Schiffchen ausgetauscht. Nach der vierten Verbrennung wurden Ofen und Heizband ausgeschaltet und die Luftzufuhr abgestellt. Während des zweiten Versuches wurde die Temperatur im Ofen mit Hilfe eines Ni-Cr/Ni-Thermoelements gemessen (M 4052 BBC, Goerz Metrawatt). Außerdem wurden Zeitpunkt und Dauer der Zündung und die Rauchentwicklung visuell verfolgt.

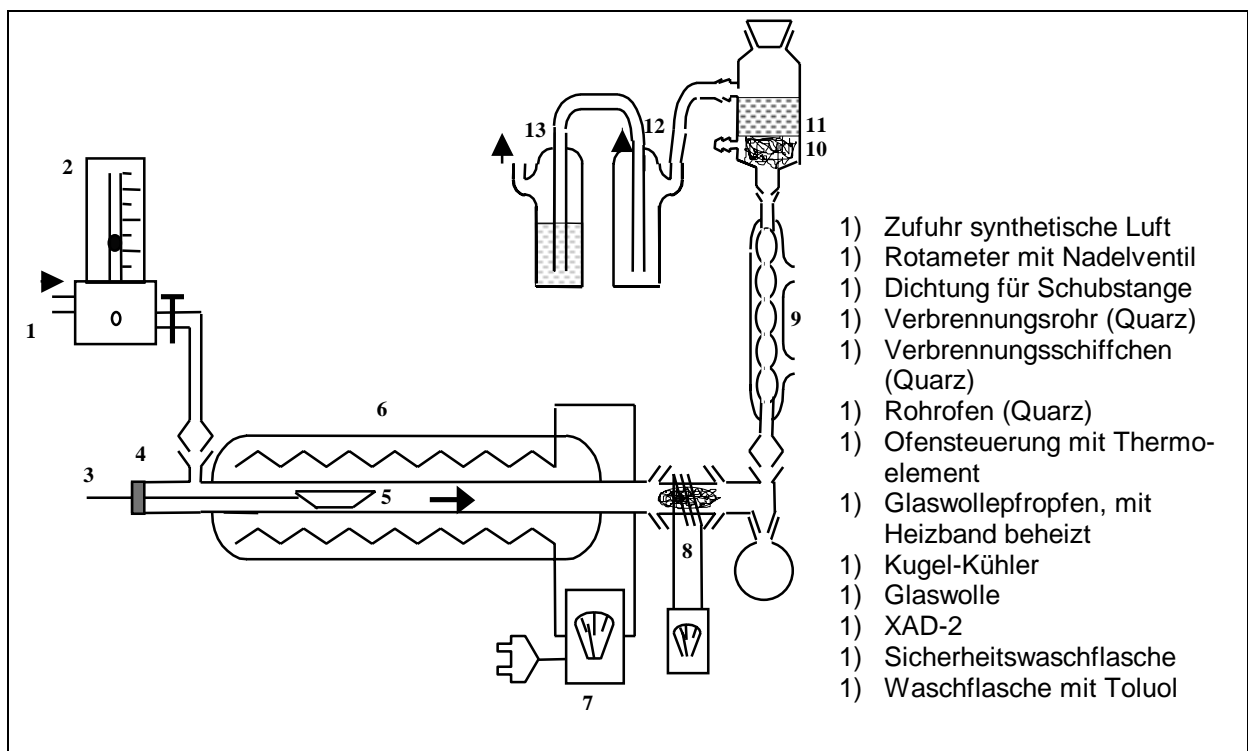


Abbildung 4.3: Laborverbrennungsapparat

Im ersten Versuch wurde unbehandeltes Fichtenholz verbrannt. Die Temperatur im Glaswollepfropfen (8) betrug 335 °C. Im zweiten Versuch wurde Spanplatte, sulfat-/chloridgehärtet (3:1) eingesetzt, die Temperatur des Glaswollepfropfens wurde auf 370 °C eingestellt. Die beiden Spanplattensorten wurden zunächst getrennt zerkleinert und dann im Gewichtsverhältnis 3:1 eingewogen und gemischt.

Extraktion und Probenteilung

Das Verbrennungsrohr wurde nach dem Abkühlen aus dem Ofen gezogen und senkrecht 16 h unter Rückfluß mit Toluol extrahiert. Der Bereich zwischen Rundkolben und XAD-2-Kartusche wurde ebenfalls 16 h mit Toluol unter Rückfluß extrahiert. Der Glaswollepfropfen (8) wurde zum XAD-2 in die Kartusche gegeben. Die Quarzschiffchen, alle Verbindungsstücke, Blindstopfen und die Sicherheitswaschflasche wurden mit Toluol im Ultraschallbad gereinigt. Das Spül-Toluol wurde mit dem Toluol der Absorptionswaschflasche zum Extraktionssumpf gegeben. Alle Toluolphasen wurden vereinigt und auf genau 100 mL eingeeengt. Die Probenteilung wurde wie folgt durchgeführt:

- 1) Fichtenholz: 80 mL für PCDD/F, 20 mL für PAK
- 2) Spanplatte: 90 mL für PCDD/F, 10 mL für PAK

4.2 Übersicht über alle durchgeführten Verbrennungsversuche

In den folgenden Tabellen sind alle durchgeführten Versuche aufgelistet. Die Kurzbezeichnungen in der ersten Spalte werden in den Abbildungen im Ergebnisteil verwendet.

Tabelle 4.1: Übersicht über die in Silixen durchgeführten Verbrennungsversuche

Serie - Kurzbez.	Verbrennungsmaterial und -parameter
1 H	Fichtenholz, unbehandelt
1 S	Spanplatte, sulfatgehärtet
1 SCI	Spanplatte, sulfat-/chloridgehärtet (3:1)
1 CKB	Fichte, unbeh./CKB-behandelt (3:1)
2 H EG	Fichtenholz, unbehandelt, einfaches Gewölbe
2 S EG R.	Spanplatte, sulfatgehärtet, einf. Gewölbe, Rauchgasrückführung
3 H	Fichte, unbehandelt, neue Steuerung
3 S R	Spanplatte, sulfatgehärtet; Rauchgasrückf., neue Steuerung
4 H1 DG	Fichte, unbehandelt; Doppelgewölbe, einfache Sek.-Luftzufuhr
4 H2 DG	Fichte, unbehandelt; Doppelgewölbe, doppelte Sek.-Luftzufuhr
4 H3 DGT	Fichte, unbeh.; Doppelgew., dop. Sek.-Luftzufuhr, Turbulatoren
4 S DG	Spanplatte, sulfatgehärtet; Doppelgew., doppelte Sek.-Luftzufuhr

Tabelle 4.2: Übersicht über die am WKI durchgeführten Verbrennungsversuche

Serie - Kurzbez.	Verbrennungsmaterial und -parameter
H VL	Fichten-/Kiefernholz, unbehandelt (3:1); Vollast
H ML	Fichten-/Kiefernholz, unbehandelt (3:1); Mittellast
H TL	Fichten-/Kiefernholz, unbehandelt (3:1); Teillast
SCI VL	Spanplatte, sulfat-/chloridgehärtet (3:1); Vollast
SCI TL	Spanplatte, sulfat-/chloridgehärtet (3:1); Teillast
CKB VL	Fichte, unbehandelt/CKB-behandelt (3:1); Vollast
CKB TL	Fichte, unbehandelt/CKB-behandelt (3:1); Teillast

Tabelle 4.3: Übersicht über die an der Laborverbrennungsapparatur durchgeführten Verbrennungsversuche

Serie - Kurzbez.	Verbrennungsmaterial und -parameter
H 1	Fichtenholz, unbehandelt (Gesamteinwaage 3 g)
SCI 1	Spanplatte, sulfat-/chloridgehärtet (3:1) (Gesamteinwaage 3 g)

4.3 Reinigung und Konditionierung des XAD-2 vor der Probenahme nach VDI 3499, Blatt 2E (1993)

In einem 1L Schütteltrichter wurden ca. 300 g XAD-2 (Supelco) wie folgt gewaschen:

3x mit Reinst-Wasser

1x mit ca. 150 mL 1N NaOH

2x mit Reinst-Wasser

1x mit ca. 150 mL 1N HCl

2x mit Reinst-Wasser

Nach dem Reinigen wurde das XAD-2 über einen Büchnertrichter trockengesaugt und in eine Filterhülse überführt. Anschließend folgte die Konditionierung durch Extraktion in einer Soxhletapparatur mit folgenden Lösungsmitteln:

1) Methanol (8 h)

2) Toluol (8 h)

3) Dichlormethan (8 h)

Das Dichlormethan wurde nach Überführung des XAD-2 in einen 1 L Rundkolben mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Letzte Spuren des Lösemittels wurden

über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C verdampft. Ca. 120 mL des getrockneten XAD wurden in eine Braunglaskartusche gefüllt, die dann luftdicht verschlossen bis zum Verbrennungsversuch bei Raumtemperatur gelagert wurde.

4.4 Probenvorbereitung

4.4.1 Extraktion und Probenteilung

Rauchgasproben der Versuche in Silixen und am WKI

Bei der Rauchgasprobenahme fallen vier aufzuarbeitende Matrices an:

- 1) Glaswolle aus der Partikelabscheidung
- 2) XAD-2 aus der Aerosolabscheidung
- 3) Kondensat aus der Rauchgaskühlung (ca. 0,5 L)
- 4) Aceton aus der nachgeschalteten Reinigung der Probenahmeapparatur (ca. 2,5 L)

Das XAD-2 und die Glaswolle aus den Kartuschen wurden zusammen in entsprechend große Filterhülsen überführt und mit 20 g Na₂SO₄ überschichtet. Die Kartuschen wurden mehrmals mit Toluol nachgespült und 16 h in einer Soxhletapparatur mit Toluol extrahiert.

Das in der Rauchgas-Probenahmeapparatur anfallende Kondenswasser wurde mit Toluol ausgeschüttelt und letzteres über Natriumsulfat getrocknet.

Das Spülaceton wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und in Toluol umgelöst.

Alle Toluolphasen wurden vereinigt, eingeeengt und im Meßkolben auf genau 100 mL aufgefüllt. Mit den Rauchgasproben sowie den Ascheextrakten wurde folgende Probenteilung durchgeführt:

- 70 mL für Dioxin-Analytik
- 10 mL für PAK-Analytik
- 20 mL als Rückstellextrakt

Ascheproben

Feuchte Ascheproben wurden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Alle Ascheproben wurden im Mörser zerkleinert, homogenisiert und in eine Filterhülse eingewogen. Die Proben wurden mit ca. 10 g Natriumsulfat überschichtet. Anschließend wurde in einer Soxhletapparatur 16 h mit Toluol extrahiert. Der Rohextrakt wurde einge-

engt, in einen Meßkolben überführt und auf 100 mL aufgefüllt (Probenteilung wie bei den Rauchgasproben).

4.4.2 Cleanup für Dioxin-Analytik

Sowohl bei den Rauchgasproben als auch bei den meisten Ascheextrakten wurde eine modifizierte Drei-Säulen Aufreinigung in Anlehnung an Hagenmaier durchgeführt, um die Dioxine und Furane von Störkomponenten abzutrennen. Die 70 mL Rohextrakt für die PCDD/F-Analytik wurden zunächst in Heptan umgelöst und dann auf wenige Milliliter eingeeengt.

Makro-Aluminiumoxid-Säule

Im ersten Cleanup-Schritt wurden die PCDD/F mit Hilfe von superaktivem basischen Aluminiumoxid von unpolaren halogenierten Aromaten, wie z.B. Chlorbenzolen, PCB, polychlorierten Naphthalinen, abgetrennt. In einer Chromatographiesäule mit Hahn (1,6 x 30 cm) wurden 25 g Alumina B Super 1 mit 10 g Natriumsulfat überschichtet. Die Konditionierung erfolgte mit 100 ml n-Heptan. Anschließend wurden 25 µL $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-PolyCDD/F (25 pg/µL) zugegeben. Nach Aufgabe der Probe wurde eluiert mit:

- 1) 100 mL n-Heptan/Ethylacetat (99:1): Elution von unpolaren Verbindungen
- 2) 180 mL n-Heptan/Ethylacetat (90:10): Elution der PCDD/F

Die erste Fraktion wurde verworfen, die zweite Fraktion am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingeeengt und auf eine zweite Säule aufgegeben.

Gemischte Kieselgelsäule:

Hierbei handelte es sich um eine Kombisäule mit unterschiedlich chemisch modifiziertem Kieselgel, welches zuvor bei 180 °C im Trockenschrank 2 Stunden konditioniert wurde.

Mit Schwefelsäure versetztes Kieselgel eignet sich zum Abtrennen oxidierbarer und sulfonierbarer Verbindungen, ohne die PCDD/F zu zerstören. Mit Natronlauge modifiziertes Kieselgel beseitigt alkalisch verseifbare Verbindungen. Die Reaktionsprodukte fallen zum größten Teil in dem unpolaren Lösemittel (Heptan) aus und werden auf Kieselgel irreversibel adsorbiert.

Als Chromatographiesäule wurde eine Glassäule mit Hahn (1,6 x 30 cm) verwendet. Die Säulenfüllung von oben nach unten bestand aus:

- 10 g Natriumsulfat
- 2 g neutrales Kieselgel
- 10 g saures Kieselgel (44 Gew.% H₂SO₄ konz)
- 2 g neutrales Kieselgel
- 5 g basisches Kieselgel (33 Gew.% 1N NaOH)
- 2 g neutrales Kieselgel

Die Konditionierung erfolgte mit 100 ml n-Heptan; nach der Probenaufgabe wurde mit 250 mL n-Heptan eluiert und auf wenige Milliliter eingengt.

Mini-Aluminiumoxidsäule:

Zum Nachreinigen der Proben wurde wiederum basisches Aluminiumoxid verwendet, allerdings mit einer kleineren Menge Adsorbens, wodurch auch die Lösemittelmenge reduziert wurde.

In einer dünnen Chromatographiesäule (0,8 x 30 cm) wurden 4 g Alumina B Super 1 mit 2 g Natriumsulfat überschichtet. Die Säule wurde mit 10 ml n-Heptan konditioniert. Nach Probenaufgabe erfolgte die Elution mit:

- 1.) 20 ml n-Heptan / Ethylacetat (99:1): Elution von unpolaren Verbindungen
- 2.) 35 ml n-Heptan / Ethylacetat (90:10): Elution der PCDD/F

Die erste Fraktion wurde verworfen, die zweite Fraktion in einem ausgezogenen Spitzkolben auffangen, am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingengt, und im Stickstoffstrom bis zur Trockne abgeblasen. Die aufgereinigte Probe wurde in 50 µl iso-Octan und 50 µl 1,2,3,4-¹³C-TeCDD (50 pg/µl) als internem Standard aufgenommen. Die fertige Meßlösung wurde in einem GC-Micro-Vial (Braunglas) bei minus 20 °C im Gefrierschrank bis zur Messung aufbewahrt.

4.4.3 Schnelle Aufreinigung für PCDD/F-Analytik

Die Zyklon- und Rauchgasaschen aus der 4. Verbrennungsserie in Silixen wurden nach einer Schnellmethode aufgereinigt, da sie nur auf den Gehalt an hepta- und octachlorierten Dioxinen und Furanen untersucht werden sollten und hier aufgrund der hohen Molmassen weniger Störungen auftreten. Bei dieser Methode wurde der in Hexan umgelöste Rohextrakt (ca. 100 mL) nach Zugabe von 25 µL ¹³C₁₂-2,3,7,8-PCDD/F (25 pg/µL) mit 20 bis 25 g schwefelsaurem Kieselgel (44 Gew.% H₂SO₄) 20 min unter

Rückfluß gekocht (Dettmer 1996). Nach Abdekantieren und Einengen der Lösung schloß sich eine Makro-Aluminiumoxid-Säule (s.o.) an.

4.4.4 Cleanup für PAK-Analytik

10 mL Extrakt wurden für die PAK-Analytik eingeeengt und in Heptan umgelöst. Für die Aufreinigung wurde Aluminiumoxid neutral eingesetzt, das 2 Stunden bei 180 °C im Trockenschrank konditioniert und anschließend mit 2 % Reinst-Wasser deaktiviert wurde.

Säule mit Aluminiumoxid neutral

In einer Chromatographiesäule mit Hahn (1,6 x 30 cm) wurden 20 g Aluminiumoxid neutral mit 4 g Natriumsulfat überschichtet und mit 50 mL Heptan konditioniert. Nach Probenaufgabe erfolgte die Elution mit 60 mL Heptan/Ethylacetat 95:5.

Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer und anschließend im Stickstoffstrom auf weniger als 2 mL eingeeengt. Als interner Standard wurden 200 µL Benzo[a]pyren-d₁₂ (500 pg/µl) zugegeben und auf 2 mL aufgefüllt. Die fertige Meßlösung wurde in ein Braunglas GC-Vial überführt und bis zur Messung im Gefrierschrank bei minus 20 °C aufbewahrt.

4.5 Messung und Auswertung

Die Untersuchung der aufgereinigten Probenextrakte erfolgte mittels GC/MS im SIM-Modus (Geräteparameter Tabelle 4.4, Ionenmassen Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6). Die PCDD/F wurden auf zwei verschiedenen polaren Trennsäulen gemessen. Die unpolare Säule (DB 5) diente zur Auftrennung der Homologengruppen und zur Bestimmung der hepta- und octachlorierten Kongenere. Mit Hilfe der polaren Trennsäule (CP-Sil 88) wurden die tetra- bis hexachlorierten Kongenere getrennt und quantifiziert.

Die PCDD/F wurden über die Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert, wobei die Summe der zweier gemessener Massen gebildet wurde (US EPA 1990). Bei Störungen im Chromatogramm wurde nur eine ungestörte Masse zur Quantifizierung herangezogen. Der zu Beginn der Aufreinigung zugegebene ¹³C₁₂-markierte Standard enthielt alle 17 in 2,3,7,8-Stellung chlorierten Kongenere. Auf diese Weise werden Verluste während der Aufarbeitung kompensiert, da man davon ausgeht, daß sich die ¹³C-markierten Substanzen ebenso verhalten wie die ¹²C-Isotope.

Tabelle 4.4: Geräteparameter GC/MS für PCDD/F und PAK

Gaschromatograph:	GC-17A mit Autosampler AOC-20i (Shimadzu)
Detektor:	Massenspektrometer QP 5050A (Shimadzu)
Injektor:	PTV
Trennkapillaren:	DB 5 MS, Länge: 30 m, i.D.:0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (J&W Scientific) CP-Sil 88, Länge 50 m, i.D.:0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (Chrompack)
Ofentemperatur:	DB 5 MS für PCDD/F: 60 °C (4 min); 25 °C/min; 160 °C; 6 °C/min 300 °C (10 min) CP-Sil 88 für PCDD/F: 80 °C (4 min); 30 °C/min; 180 °C; 3 °C/min 240 °C (55 min) DB 5 MS für PAK: 80 °C (1 min); 10 °C/min; 300 °C (10 min)
Transferline:	DB5: 300 °C CP-Sil88: 250 °C
Injektionsvolumen:	2 µL (splitless) für PCDD/F, 1 µL für PAK
Flußrate:	1 mL/min
Trärgas:	Helium 4.6
Ionisationsart:	EI, 70 eV

Als interner Standard („Einspritzstandard“) wurde zusätzlich das $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 1,2,3,4-TeCDD zugegeben. Zur Bestimmung der Homologensummen wurde davon ausgegangen, daß die Responsefaktoren für alle Chlorhomologen gleich sind. Lagen mehrere Isomere eines Chlorierungsgrades im Standard vor, wurde der Mittelwert der Peakflächensummen gebildet und für die Berechnungen benutzt.

Die Quantifizierung der PAK erfolgte über eine externe Kalibrierreihe mit interner Standardisierung. Gegebenenfalls wurden Proben verdünnt, um innerhalb der Kalibrierung zu bleiben.

Die Bestimmungsgrenzen für die Dioxine und Furane waren individuell von der Probe und vom Kongener abhängig und lagen für die Aschen zwischen 1,4 und 50 ng/kg, für die Rauchgase zwischen 0,002 und 0,06 ng/m³. Bei den PAK lagen die Bestimmungsgrenzen für die Aschen zwischen 2 und 6 µg/kg, für die Rauchgase bei 0,01 bis 0,1 µg/m³.

Tabelle 4.5: PCDD/F-Referenzsubstanzen und Molekülionen

PCDD/F	Standardsubstanzen	¹² C-Ionen (m/z)	¹³ C-Ionen (m/z)
TeCDD	2,3,4,7-TeCDD	319,9 / 321,9	331,9 / 333,9
PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	353,9 / 355,9	365,9 / 367,9
HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	387,8 / 389,8	399,8 / 401,8
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,8 / 425,8	435,8 / 437,8
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	457,7 / 459,7	469,8 / 471,7
TeCDF	2,3,7,8-TeCDF	303,9 / 305,9	315,9 / 317,9
PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	337,9 / 339,9	349,9 / 351,9
	2,3,4,7,8-PeCDF		
HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	371,8 / 373,8	383,8 / 385,8
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		
HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,8 / 409,8	419,8 / 421,8
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	441,7 / 443,7	453,7 / 455,7
Int. Std.	1,2,3,4-TeCDD		331,9 / 333,9

Tabelle 4.6: PAK-Referenzsubstanzen und Molekülionen

Substanz	Ion (m/z)	Substanz	Ion (m/z)
Naphthalin	128,0	Benz[a]anthracen	228,0
Acenaphtylen	152,0	Chrysen	228,0
Acenaphten	154,0	Benzo[b]fluoranthen	252,0
Fluoren	166,0	Benzo[k]fluoranthen	252,0
Phenanthren	178,0	Benzo[a]pyren	252,0
Anthracen	178,0	Indeno[1,2,3,4,c,d]pyren	276,0
Fluoranthen	202,0	Benzo[g,h,i]perylen	276,0
Pyren	202,0	Dibenzo[a,h]anthracen	278,0
Benzo[a]pyren-d ₁₂ (int. Std.)	264,0		

4.6 Siebung der Ascheproben

Mit den Aschen der Spanplattenverbrennung unter Vollast am WKI-Ofen wurde eine Fraktionierung nach Partikelgrößen durchgeführt. Die grobe Siebung der Aschen (1 mm, 2 mm) erfolgte mit einer Vibrationssiebmaschine der Firma Retsch.

Die Feinsiebung der Aschefractionen <1 mm wurde am Institut für mechanische Verfahrenstechnik mit einem Luftstrahlsieb der Firma Alpine, Augsburg, von Herrn Seibald durchgeführt. Die Analysensiebe stammten von der Firma Havers & Boecker (Iso 565), Oelde, Westfalen. Es wurden zunächst Siebanalysen mit den Durchmessern 20, 32, 63, 90, 125, 200, 315 und 500 µm durchgeführt. Die Fraktionierung erfolgte dann nach folgenden Schnitten: **20, 63, 125, 250, 500 µm.**

4.7 Feststoff TOC/TC

Es wurden ca. 500 mg Asche eingewogen, über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und nach Abkühlen mit 12,5 %iger Salzsäure versetzt, um den anorganischen Kohlenstoff auszutreiben. Die überschüssige Salzsäure wurde auf einer Heizplatte verdampft und die Proben im Trockenschrank erneut über Nacht bei 105 °C getrocknet. Die Aschen wurden in einem Achatmörser homogenisiert und in kleine Schraubgläschen abgefüllt. Für die Bestimmung des TC wurden die Aschen direkt nach Trocknung und Homogenisierung eingesetzt. Zur Messung wurden zwischen 2 und 10 mg Probensubstanz in ein Platinschiffchen eingewogen und im Feststoffmodul des TOC-Analyzers bei 900 °C in reinem Sauerstoff verbrannt. Die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibrierung. Als Kalibriersubstanz wurde Oxalsäure verwendet, das 1:10 mit geglühtem Aluminiumoxid verdünnt wurde. Die z.T. notwendige Verdünnung der Proben wurde ebenfalls mit geglühtem Aluminiumoxid durchgeführt.

Tabelle 4.7: Geräteparameter des TOC-Analyzers

Gerätetyp	Dohrmann DC-90
NDIR-Detektor	Fuji 3300
Datenaufnahme	Peak 96, Hewlett Packard
Auswertung	HP-Chemstation

4.8 Elementanalytik

4.8.1 Aufschluß der fraktionierten Ascheproben

Die Aschen wurden einem mehrstufigen mikrowelleninduziertem Hochdruckaufschluß unterworfen (Gerät MDS-2000 der Firma CEM Corporation, max. Leistung 630 Watt). Soweit genügend Probenmaterial vorhanden war, wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Nach Trocknen der Aschen bei 105 °C im Trockenschrank über Nacht und Abkühlen wurden sie im Achatmörser homogenisiert. Dann wurden 0,5 g Asche in ein Hochdruck-Teflongefäß eingewogen und mit 10 mL Salpetersäure (67%) und 5 mL Schwefelsäure (98%) überschichtet. Es folgte die erste Stufe des Aufschlusses:

Phase	1	2	3	4	5
Leistung [Watt]	630	630	630	630	630
Druck [psi]*	100	200	400	500	600
Dauer [min]	3	3	3	3	8
Temperatur [°C]	200	200	200	200	200

* Die Geräteangabe in psi wurde nicht in Pa umgerechnet, um bei ganzzahligen Werten zu bleiben

Nach Abkühlen der Gefäße wurden sie belüftet und geöffnet, nach Abklingen der Reaktion wieder dicht verschlossen. Es folgte ohne weitere Zugabe von Säure die nächste Stufe des Aufschlusses:

Phase	1	2
Leistung [Watt]	630	630
Druck [psi]	400	500
Dauer [min]	10	10
Temperatur [°C]	200	200

Der maximal erreichte Druck bei 200 °C betrug 160 psi.

Die Gefäße wurden nach Abkühlen geöffnet und die Proben mit 2 mL Salzsäure (37%) und 1 mL Flußsäure (48%) überschichtet. Nach dem Verschließen der Hochdruckgefäße erfolgte die dritte Stufe des Aufschlusses. Diese letzte Stufe wurde nicht bei allen Proben durchgeführt, da bei einem Aufschluß mit Flußsäure anschließend Borsäure zugegeben werden muß und in diesen Proben der Borgehalt nicht bestimmt werden kann. Um wenigsten bei einigen Proben den Borgehalt bestimmen zu können, wurde bei diesen auf die dritte Aufschlußstufe verzichtet

Phase	1
Power [Watt]	630
Druck [psi]	400
Dauer [min]	5
Temperatur [°C]	200

Der Inhalt der Probengefäße wurde in ein Becherglas mit 1 g Borsäure überführt (nur bei Aufschluß mit Flußsäure) über Blau- bzw. Rotbandfilter in einen 20 bzw. 25 mL Meßkolben filtriert und bis zur Messung in PE-Schraubfläschen im Kühlschrank aufbewahrt.

4.8.2 Messung

Die Messung der Elemente erfolgte an einem optischen Atomemissions-Spektrometer mit induktiv gekoppeltem Argon-Plasma (ICP-OES). Geräte- und Meßparameter sind den Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 zu entnehmen. Die Quantifizierung der Elemente wurde mit externer Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierbereiche wurden den zu erwartenden Konzentrationen an Elementen angepaßt. Bei der Messung von zwei Spektrallinien (Cr, Zn, Cu) wurde der Mittelwert für die Konzentrationsbestimmung verwendet.

Tabelle 4.8: Geräte- und Meßparameter der ICP-OES

Gerätetyp:	JY 70 Plus (ISA JOBIN YVON)
Generatorleistung:	900 Watt
Beobachtungszone	18 mm oberhalb der Spule
Zerstäubertyp:	Cross-flow-Zerstäuber; mittlere Tröpfchengröße 5-20 µm
Zerstäubergasdruck:	$2,6-3,1 \cdot 10^5$ Pa
Probenransport:	peristaltische Pumpe
Autosampler:	Modell Gilson 222 (Gilson/Abimed)
Flußmenge:	1 mL Probe/min
Gasflüsse:	Plasma-Gas: 12 L Argon/min Zerstäuber-Gas: 1,5-2 L Argon/min Coating-Gas: 0,2 L Argon/min Carrier-Gas: 0,4 L Argon/min
Spektrometer:	stickstoffgespülter Poly- und Monochromator
Integrationszeit:	simultan 10 s Doppelbestimmung sequentiell 1 s Doppelbestimmung
Berechnung:	Gausfitting mit 3 Meßpunkten

Tabelle 4.9: Verwendete Spektrallinien und Meßart der Elemente

Element	Spektrallinien [nm]	Meßart	Hochspannung Photomultiplier [V]	relativer Untergrund [nm]
As	189,042	seq	732	0,0158
Zn	202,548	seq	732	-0,0553
Cr	206,149	seq	633	-0,0405
Zn	206,200	seq	573	0,0511
B	208,959	seq	613	-0,0280
Cu	219,958	seq	723	-0,0645
Fe	259,940	sim	703	0,1314
Cr	267,716	seq	732	-0,0581
Mn	293,306	seq	592	-0,0855
Ca	315,887	seq	612	0,0751
Cu	324,754	sim	540	-0,1314
Mg	383,826	seq	592	-0,0900
Na	588,995	seq	592	-0,0535
K	766,490	seq	653	-0,0575

4.9 Verwendete Lösungsmittel, Chemikalien, Adsorbentien

Toluol, n-Heptan, Ethylacetat, 2,2,4-Trimethylpentan (iso-Octan), Reinheitsgrad zur Rückstandsanalytik, Firma J.T. Baker, Deventer

Natriumsulfat wasserfrei, p.a., Aluminiumoxid neutral (Aktivitätsstufe I), 70-230 mesh, Firma Merck, Darmstadt

Salpetersäure (67%), Schwefelsäure (98%), Salzsäure (37%), Flußsäure (48%), alle p.a., Firma Merck, Darmstadt

Alumina B Super I und Kieselgel Silica 60, ICN Adsorbentien, Eschwege

4.10 Entsorgung der Laborabfälle

Abfälle von organischen Lösemitteln, schwermetallhaltige wäßrige Lösungen sowie GC-Vials wurden getrennt in Kunststoffbehältern gesammelt und durch das Zentrale Chemikalienlager der TU Braunschweig entsorgt.

Feste, möglicherweise mit PCDD/F kontaminierte Abfälle wurden in 20 L Kunststofftonnen eingelagert und durch das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung der TU Braunschweig einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Brandversuche im Technischen Maßstab in Silixen

An einer 250 kW Unterschubfeuerung mit integriertem Rauchgasentstauber (Zyklon) und λ -Steuerung wurden 12 Verbrennungsversuche mit unterschiedlichen Brennmaterialien durchgeführt. In der ersten Versuchsserie wurde in der unveränderten Anlage vier zu untersuchende Holz- bzw. Holzwerkstoffsortimente eingesetzt, um den Stand der Technik für dieses System zu dokumentieren. In drei weiteren Versuchsserien wurden Veränderungen an der Ofengeometrie durchgeführt und eine verbesserte λ -Steuerung eingebaut, die für die dritte und vierte Serie genutzt wurde.

Es wurden zwei verschiedene Gewölbe in den Brennraum eingebaut: in der zweiten Serie ein einfaches, in der vierten Serie ein Doppelgewölbe, durch das der Rauch S-förmig geleitet wurde. Gleichzeitig mit dem Doppelgewölbe wurde eine zweite Sekundärluftzufuhr eingebaut. Durch diese Maßnahme sollte eine bessere Durchmischung von Brenngasen und Sekundärluft erreicht werden, um so die Ausbrandbedingungen zu optimieren. Bei einem Versuch wurden Turbulatoren im Wärmetauscherbereich eingesetzt, um durch einen besseren Wärmeübergang das für die Dioxinbildung kritische Temperaturfenster schneller zu durchschreiten. Bei zwei Verbrennungen von Spanplatten wurde außerdem mit Rauchgasrückführung gearbeitet. Dabei wurde ein Teilstrom des ca. 150 °C heißen Abgases in die Sekundärluftzufuhr geleitet, wodurch eine Minderung der Stickoxidemissionen erreicht werden sollte. Die in der zweiten bis vierten Serie gefahrenen acht Versuche wurden mit unbehandeltem Fichtenholz sowie mit ammoniumsulfatgehärteter Spanplatte durchgeführt. Beide Materialien enthielten keine PCDD/F oberhalb der Nachweisgrenze.

Probleme ergaben sich durch die nicht ausschließliche Nutzung der Anlage für dieses Projekt. Zwischen den Versuchsserien wurde die Anlage teilweise genutzt, um undefinierte Althölzer zu verbrennen. Auf die Schwierigkeiten, die sich dadurch für die Interpretation der Ergebnisse ergaben, wird an späterer Stelle des Kapitels eingegangen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse nach Veränderungen an der Anlage sind die Versuche in diesem Kapitel nach den Verbrennungsmaterialien und Seriennummern sortiert. Die hier verwendeten Kurzbezeichnungen werden in Tabelle 4.1

näher erläutert. Die Tabellen 5.1 und 5.2 geben einen Überblick über die Konzentrationen an PCDD/F und PAK in den Rauchgasen und Aschen.

Tabelle 5.1: PCDD/F als I-TEQ im Rauchgas und in den Aschen; Konzentrationen im Rauchgas bezogen auf trockenes Gas im Normzustand.

Kurz-bez.	Material/Ofengeometrie	Rauchgas [ng I-TEQ/m ³]	Brenn- raum [ng I-TEQ/kg]	Wärme- taucher [ng I-TEQ/kg]	Zyklon [ng I-TEQ/kg]	Rauch- gasrohr [ng I-TEQ/kg]
1 H	Fichte	0,630	n.n.	372	404	53
1 S	Spanplatte, Sulfat	1,018	n.n.	454	188	164
1 SCI	Spanpl. Chlorid/Sulfat 3/1	2,400	n.n.	1.240	1.410	n.u.
1 CKB	CKB-Holz/Fichte 1/3	0,155	16,3	2.390	405	278
Versuche mit Fichte, unbehandelt						
1 H	Fichte	0,630	n.n.	372	404	53
2 H EG	Fichte, Gewölbe	0,587	0,50	791	357	n.u.
3 H	Fichte	0,322	0,14	1.690	807	217
4 H DG	Fichte 1, Doppelgewölbe	0,535	n.u.	5.020	1.500	1.090
4 H DG	Fichte 2, Doppelgewölbe	0,479	n.u.	4.170	2.260	n.u.
4 H DGT	Fichte, Dop.gew., Turbulat.	0,679	n.u.	2.690	2.290	n.u.
Versuche mit Spanplatte, sulfatgehärtet						
1 S	Spanplatte	1,018	n.n.	454	188	164
2 S EGR	Spanplatte; Gew., R.gasrückf.	0,289	0,90	1.980	729	186
3 S R	Spanplatte, Rauchgasrückf.	0,116	0,01	1.140	626	377
4 S DG	Spanplatte; Doppelgewölbe	0,744	n.u.	1.010	1.240	n.u.

n.n. = nicht nachweisbar; n.u. = nicht untersucht

Tabelle 5.2: PAK in Rauchgasen und Aschen, (16 PAK nach US EPA) ; Konzentrationen im Rauchgas bezogen auf trockenes Gas im Normzustand.

Kurz-bez.	Material/Ofengeometrie	Rauchgas [µg PAK/m ³]	Brennraum [µg PAK/kg]	Wärme- taucher [µg PAK/kg]	Zyklon. [µg PAK/kg]	Rauch- gasrohr [µg PAK/kg]
1 H	Fichte	51,3	871	42.690	97.490	20.590
1 S	Spanplatte, Sulfat	37,2	428	56.540	59.570	31.420
1 SCI	Spanpl. Chlorid/Sulfat 3/1	29,2	634	27.630	45.800	n.u.
1 CKB	CKB-Holz/Fichte 1/3	141	719	93.540	40.410	49.760
Versuche mit Fichte, unbehandelt						
1 H	Fichte	51,3	871	42.690	97.490	20.590
2 H EG	Fichte (Gewölbe)	84,7	974	49.780	78.310	n.u.
3 H	Fichte	80,0	545	340.800	319.700	88.910
4 H DG	Fichte 1, Doppelgewölbe	4,67	n.u.	61.710	56.060	47.430
4 H DG	Fichte 2, Doppelgewölbe	6,69	n.u.	76.440	85.220	n.u.
4 H DGT	Fichte 3, Dop.gew., Turbulat.	15,3	n.u.	45.890	87.060	n.u.
Versuche mit Spanplatte, sulfatgehärtet						
1 S	Spanplatte, Sulfat	37,2	428	56.540	59.570	31.420
2 S EGR	Spanpl. Sulfat; Gew., R.gasrückf.	109	724	297.400	70.140	33.720
3 S R	Spanplatte, Sulfat; R.gasrückf.	63,3	538	108.520	41.430	124.500
4 S DG	Spanplatte, Sulfat; Doppelgew.	142	n.u.	155.000	116.900	n.u.

n.n. = nicht nachweisbar; n.u. = nicht untersucht, n.b. = nicht bestimmt

5.1.1 Rauchgase

In den Rauchgasen der Verbrennungsversuche wurden die Gehalte an PCDD/F und PAK bestimmt. Daneben wurden vom WKI die Konzentrationen an O₂, CO₂, CO, Gesamtkohlenstoff, NO_x, SO₂, HCl und bei einigen Versuchen auch der Gesamtstaubgehalt gemessen. Außerdem wurden die Rauchgastemperaturen an fünf Stellen der Anlage aufgezeichnet.

In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse der Rauchgastemperaturmessungen für alle 12 Versuche dargestellt. Die Temperaturen lagen im Feuerraum in jedem Fall über 850 °C, waren also ausreichend, um bei ausreichender Verweilzeit im Brennmateri- al vorhandene organische Substanzen zu zerstören. Über die Verweilzeiten und Strömungsgeschwindigkeiten der Rauchgase im Feuerraum und anderen Bereichen des Ofens gibt es leider keine Daten, da diese vom Hersteller nicht ermittelt wurden. Im weiteren Verlauf des Ofens kühlten sich die Rauchgase ab und erreichten den für die de novo Synthese kritischen Temperaturbereich zwischen 500 und 250 °C (vergleiche auch Kapitel 2.2). Im Rauchgasrohr lagen die Temperaturen durchweg unter 200 °C, so daß man eine Neubildung von Schadstoffen in nennenswertem Umfang ausschließen kann.

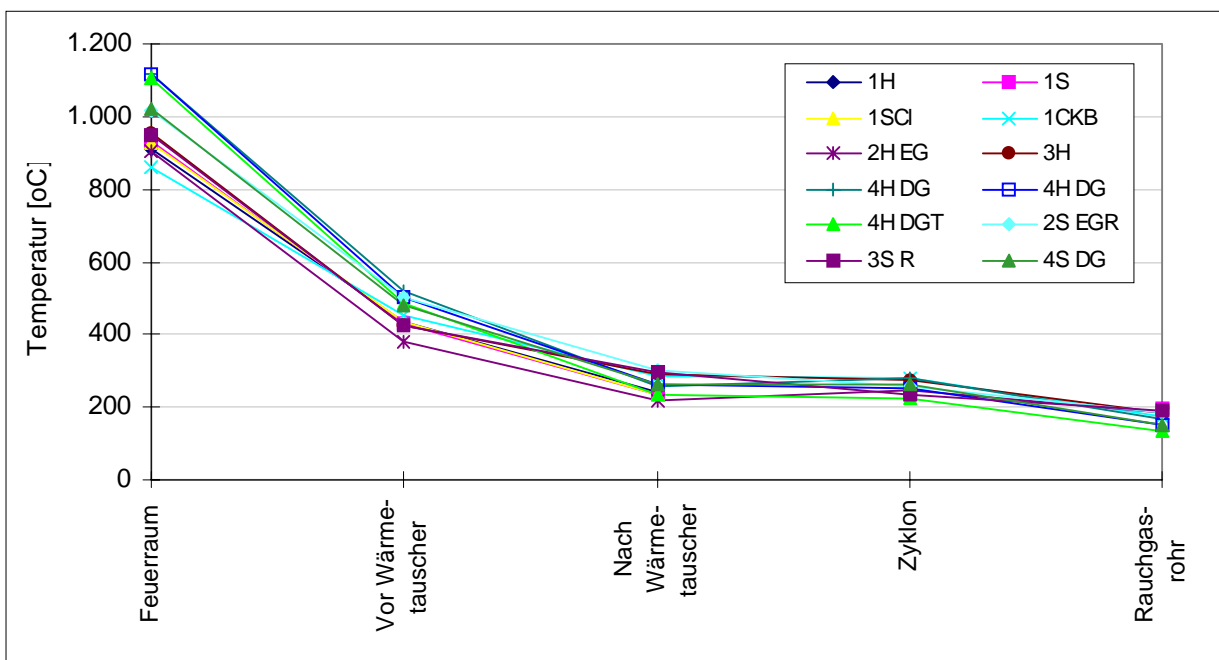


Abbildung 5.1: Rauchgastemperaturen der Verbrennungsversuche an der 250 kW-Anlage. Durchschnittstemperaturen: im Feuerraum: 984 °C (860-1.117 °C), vor Wärmetauscher: 456 °C (377-518 °C), nach Wärmetauscher: 260 °C (220-299 °C), vor Zyklon: 256 °C (224-277 °C), Rauchgasrohr 174 °C (134-197 °C).

Die Feuerraumtemperaturen wurden durch den Einbau des Doppelgewölbes gegenüber der Anfangskonfiguration des Ofens deutlich erhöht. Während bei der Verbrennung von Fichtenholz die Feuerraumtemperatur zu Beginn unter 1.000 °C lag, wurden durch das Doppelgewölbe Temperaturen von über 1.100 °C erreicht. Die Rauchgase kühlten aber schneller ab, die Temperaturen im Rauchgasrohr lagen bei allen vier Versuchen mit Doppelgewölbe unter dem Durchschnittswert von 174 °C.

Bei jedem Versuch wurden etwa 12 Nm³ Rauchgas über die Probenahmeapparatur gesaugt und die Schadstoffe auf XAD 2 adsorbiert (genaue Volumina siehe Tabelle A.1 im Anhang). Nach der 1. BImSchV müssen die Konzentrationen der Rauchgasbestandteile auf trockenes Rauchgas im Normzustand und einen Sauerstoffgehalt von 13 Vol.% normiert werden, während in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 die Ergebnisse auf trockenes Rauchgas ohne Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes bezogen sind. Bei stark von 13 Vol.% abweichendem Sauerstoffgehalt entstehen Unterschiede in den resultierenden Gehalten. In Tabelle 5.3 sind sowohl der Sauerstoffgehalt als auch beide Ergebnisse für die Gehalte an PCDD/F und PAK und der Rauchgasproben gegenübergestellt.

Tabelle 5.3: O₂, PCDD/F und PAK-Gehalte im Rauchgas der 250 kW-Anlage; gemessene und auf 13 Vol.% O₂ normierte Konzentrationen.

Kurzbe- zeichn.	Material/Ofengeometrie	O ₂	PCDD/F [ng I-TEQ/m ³]		PAK [µg/m ³]	
		Vol. %	gemessen	normiert auf 13% O ₂	gemessen	normiert auf 13% O ₂
1 H	Fichte	8,0	0,628	0,386	51,3	31,6
1 S	Spanplatte	8,1	1,018	0,631	37,2	23,1
1 SCI	Spanpl. Chlorid/Sulfat 3/1	8,0	2,40	1,48	29,2	18,0
1 CKB	CKB-Holz/Fichte 1/3	9,4	0,155	0,107	141	96,9
Versuche mit Fichte, unbehandelt						
1 H	einfaches Gewölbe	8,0	0,628	0,386	51,3	31,6
2 H EG		10,7	0,587	0,456	84,7	65,8
3 H		9,5	0,322	0,224	80,0	53,1
4 H DG	Doppelgewölbe	10,5	0,535	0,408	4,67	3,58
4 H DG	Doppelgewölbe	11,9	0,479	0,421	6,69	5,88
4 H DGT	Doppelgew., Turbulatoren	11,0	0,679	0,543	15,3	12,2
Versuche mit Spanplatte sulfatgehärtet						
1 S	einf. Gewölbe, Rauchgasrückf.	8,1	1,018	0,631	37,2	23,1
2 SEGR		10,9	0,289	0,228	109	86,4
3 S R		11,1	0,116	0,094	63,3	48,8
4 S DG		11,3	0,744	0,614	142	117

Für die Interpretation der Ergebnisse wurden die auf 13 Vol.% O₂ normierten herangezogen, da so eine bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur gegeben war. Die vom WKI bestimmten Rauchgasparameter wurden ebenfalls auf diesen Sauerstoffgehalt bezogen (Tabelle A.2 im Anhang).

5.1.2 Aschen

Nach den Verbrennungsversuchen wurden zwischen 2.700 und 7.500 g Asche aus dem Ofen entnommen. Die Mengen an eingesetztem Brennmaterial liegen zwischen 400 und 500 kg pro Versuch (Abbildung 5.2 und Tabelle 1 im Anhang).

Aus Abbildung 5.2 wird ersichtlich, daß bei der Verbrennung von Spanplatten mehr Asche anfiel, als bei der Verbrennung von Holz, was durch den Zusatz von Bindemitteln und Härtern zu erklären ist. Bezogen auf die eingesetzte Brennstoffmenge fielen bei der Verbrennung von unbehandeltem Holz 0,7-1,1 % Asche, bei dem CKB-behandeltem Holz 1,1 % und bei der Verbrennung von Spanplatte 1,0-1,8 % an.

Der Hauptteil entfiel auf die **Brennraumasche**, die im Mittel 73 % der Gesamtaschemenge eines Versuches ausmachte, mit einer Schwankungsbreite zwischen 44 und 92%. Bei den Verbrennungsversuchen mit Spanplatten war die Asche zum Teil verschlackt, bei den Versuchen mit Rauchgasrückführung war die Verschlackung sehr gering oder ist gar nicht aufgetreten. Die Brennraumasche war gut ausgebrannt und von der Farbe her weiß (sehr feine Partikel) bis dunkelgrau (größere, holzkohleartige Partikel). Die Gehalte an PCDD/F lagen größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze und die PAK-Konzentrationen waren gering, so daß von der Brennraumasche in der vierten Versuchsserie nur noch der TC und TOC bestimmt wurde. Der TOC aller Brennraumaschen lag zwischen < NWG und 7,5 %. Lediglich bei der Verbrennung von chloridgehärteter Spanplatte wurde ein hoher TOC von 23 % gefunden. Die TC-Gehalte waren entsprechend höher und lagen zwischen 4,1 und 25 % (Tabellen A 29 und 30 im Anhang).

Im **Wärmetauscher** fiel die im allgemeinen am höchsten belastete Asche an, mit Mengen zwischen 130 und 2.200 g (3,7-33 % der Gesamtaschemenge eines Versuches). Diese war sehr dunkel und von der Größenverteilung inhomogen.

Im **Zyklon** fiel eine meist geringer belastete Asche an, die von der Farbe her noch relativ dunkel, von der Partikelgrößenverteilung optisch jedoch homogen war. Die

Mengen lagen zwischen 55 und 710 g, was einem Anteil von 1,1 bis 16 % an der Gesamtaschemenge eines Versuches entsprach. In der vierten Versuchsserie (Einbau des Doppelgewölbes) waren sowohl in den Wärmetauscher- als auch in den Zyklonaschen große Mengen Rost enthalten, der nicht abgetrennt werden konnte. Laut Aussagen des zuständigen Ingenieurs der Firma wurden vor dieser Versuchsserie Versuche mit gemischten Altholzsortimenten gefahren, die offenbar eine starke Korrosion verursacht hatten.

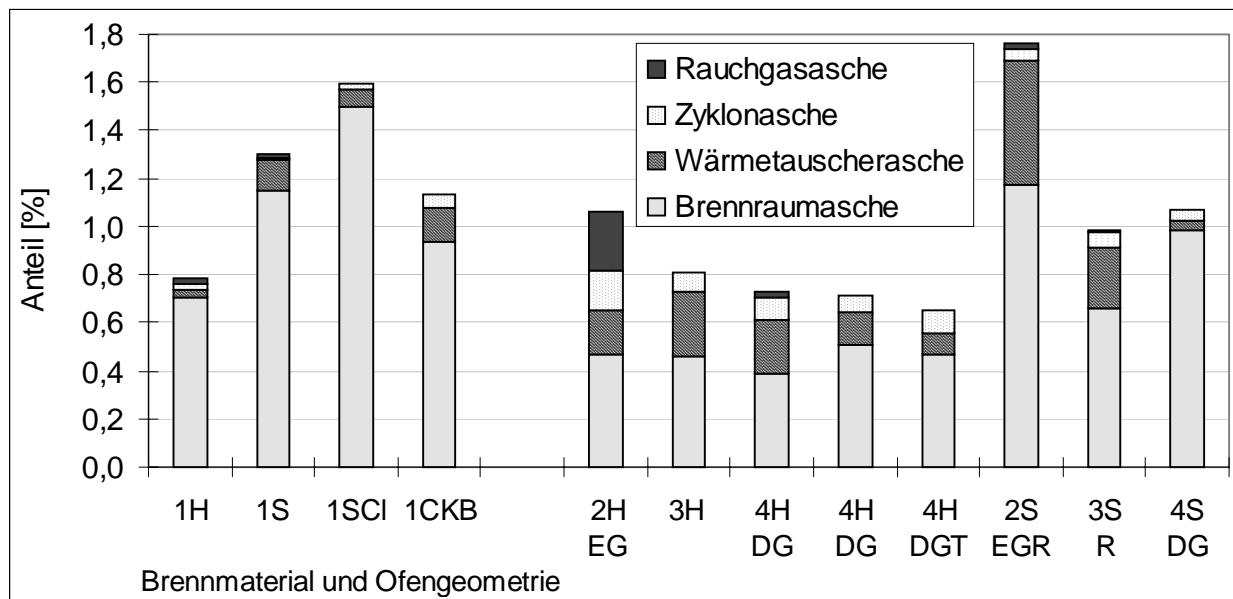


Abbildung 5.2: Aschemengen bezogen auf die eingesetzte Brennstoffmenge und Verteilung auf die einzelnen Ofenbereiche für die Brandversuche an der 250 kW-Unterschubfeuerung

Die Asche aus dem **Rauchgasrohr** (Rauchgasasche) hatte den geringsten Anteil an der Gesamtaschemenge und war die feinste und homogenste. Die Mengen lagen zwischen 2 und 100 g. Die Entnahme war jedoch mit großen Problemen behaftet, da kein definierter Bereich des Rauchgasrohres zu reinigen¹ war. So kommt es bei Versuch 2 H EG zu der sehr großen Menge an Asche, die z.T. allerdings noch von vorangegangenen Versuchen der Firma Spänex herrührte und daher auch nicht analysiert wurde. Bei anderen Versuchen war die Aschemenge so gering, daß keine Analytik durchgeführt werden konnte. Von den anfallenden Aschen war die Rauchgasrohrasche am geringsten belastet.

¹ Ausschlaggebend für die Länge des gereinigten Rohrstückes war die Armlänge des Probenehmers.

5.1.3 Vergleich der vier verschiedenen Brennmaterien

In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse der Rauchgasanalysen für PCDD/F, PAK, CO, und NO_x der ersten Verbrennungsserie graphisch dargestellt. Im Vergleich der vier verschiedenen Brennmaterien bei unverändertem Ofen ergab die Verbrennung von chloridgehärteter Spanplatte mit 1,48 ng I-TEQ/Nm³ erwartungsgemäß die höchste PCDD/F-Konzentration, da der Chloreintrag hier am größten war (1 SCI). Die PAK-Konzentration war dagegen im Vergleich der vier Materialien die niedrigste. In der Literatur wurde von Kolenda et al. (1994) bei der Verbrennung von Ammoniumchlorid gehärtetem Sperrholz von noch höheren Gehalte an PCDD/F berichtet. Die gefundenen Konzentrationen lagen bei 2,5 bis 3 ng I-TEQ/Nm³, normiert auf 11 Vol.% O₂.

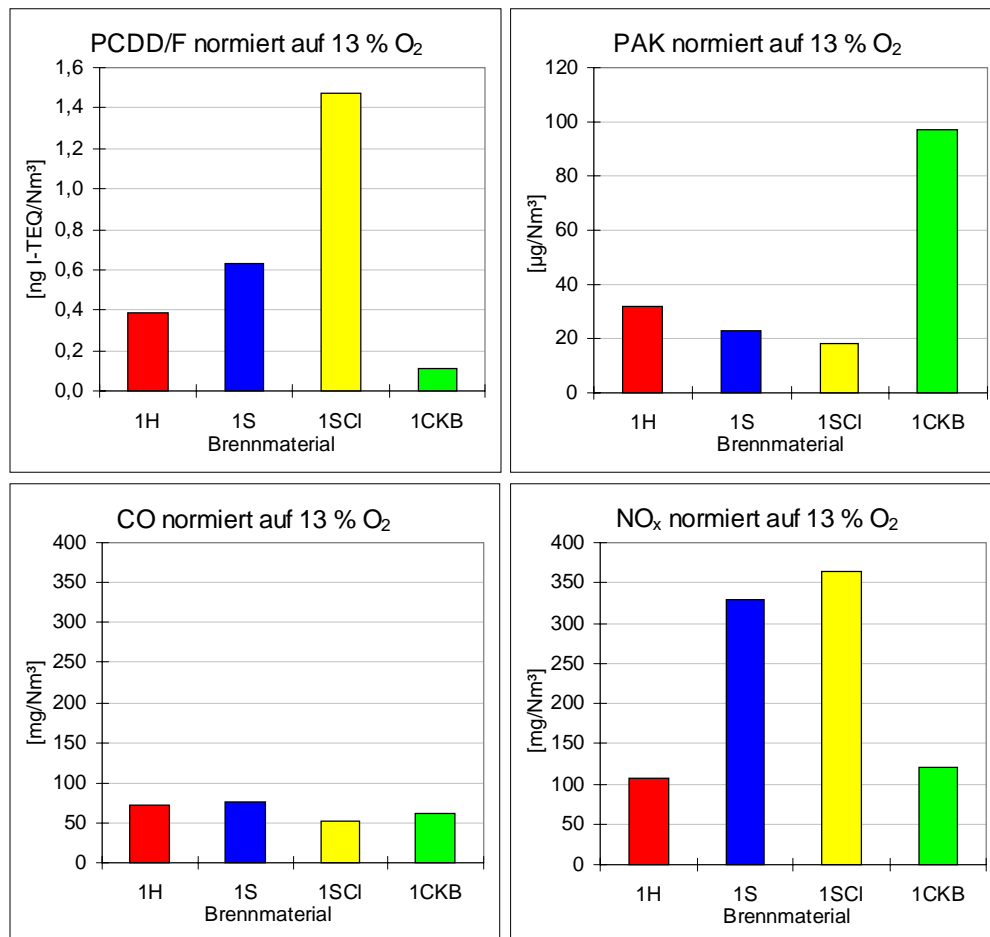


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Rauchgasanalysen der Versuche der 1. Serie mit unveränderter 250 kW-Unterschubfeuerung, bezogen auf trockenes Rauchgas im Normzustand und 13 Vol.% O₂.

Im Rauchgas der CKB-Holz Verbrennung (1 CKB) wurde mit 0,107 ng I-TEQ/Nm³ der geringste Gehalt an PCDD/F, dafür der höchste für die PAK gefunden (96,9 µg/Nm³). Die CO und NO_x-Konzentrationen lagen im Bereich von unbehandelter Fichte. Dieses

mit Holzschutzmittel behandelte Holz, darf nach der neuen „Altholzverordnung“ (2000) in einer Anlage nach der 1. BImSchV nicht verbrannt werden.

Bei der Verbrennung von unbehandelter Fichte lag die PCDD/F-Konzentration im Abgas mit fast 0,4 ng I-TEQ/Nm³ weit über dem angestrebten Zielwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Die Konzentration an PAK lag über denen bei Spanplatten-Verbrennungen gefundenen Werten (1 H).

Bei den vier Versuchen waren PAK und PCDD/F-Konzentrationen im Rauchgas immer gegenläufig. Bei vergleichsweise hohem PCDD/F-Gehalt waren die PAK-Konzentrationen niedrig und umgekehrt.

5.1.4 Auswirkungen baulicher Veränderungen auf die Schadstoffemissionen

In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der Rauchgasanalysen für die Fichtenholz- und Spanplatten-Verbrennungen mit veränderter Ofengeometrie gegenüber dem unveränderten Ofen dargestellt (Versuche der Serien 1-4).

Eine gute Reduzierung der PCDD/F im Rauchgas wurde durch Rauchgasrückführung und den Einbau der neuen Steuerung für die Brennstoffzufuhr erreicht, dadurch stiegen jedoch Konzentrationen an PAK an. Auf die CO-Konzentration hatte die Rauchgasrückführung keinen Einfluß (3 H, 2 S EGR, 3 S R).

Der Einbau des einfachen Gewölbes wirkte sich bei Fichtenholz und Spanplatte negativ auf die Rauchgasparameter aus, die PAK- und CO-Konzentrationen stiegen deutlich an (2 H EG, 2 S EGR).

Bei Einbau des Doppelgewölbes wurden wahrscheinlich durch die höheren Temperaturen im Brennraum bei Fichtenholz geringere CO- und PAK- erreicht, wobei die Turbulatoren diesem Effekt wieder entgegenwirkten. Auf die PCDD/F-Bildung hatten die durch das Doppelgewölbe im Feuerraum erhöhten Temperaturen keinen positiven Einfluß. Bei der Verbrennung von Spanplatte war das Doppelgewölbe kein Vorteil, der PAK-Wert ist der höchste aller Versuche (4 H DG, 4 H DGT, 4 S DG).

Die NO_x-Konzentrationen bei der Spanplatte lagen alle über 250 mg/m³ und damit deutlich höher als bei Verbrennung von unbehandeltem Fichtenholz. Da bei der Spanplatte Harnstoffharz als Bindemittel und Ammoniumsulfat als Härter eingesetzt wurde, überrascht dies nicht, ebenso wenig die gegenüber der Holzverbrennung höheren SO₂-Gehalte (Spanplatte zwischen 58 und 73 mg/m³; Holz 2-8 mg/m³).

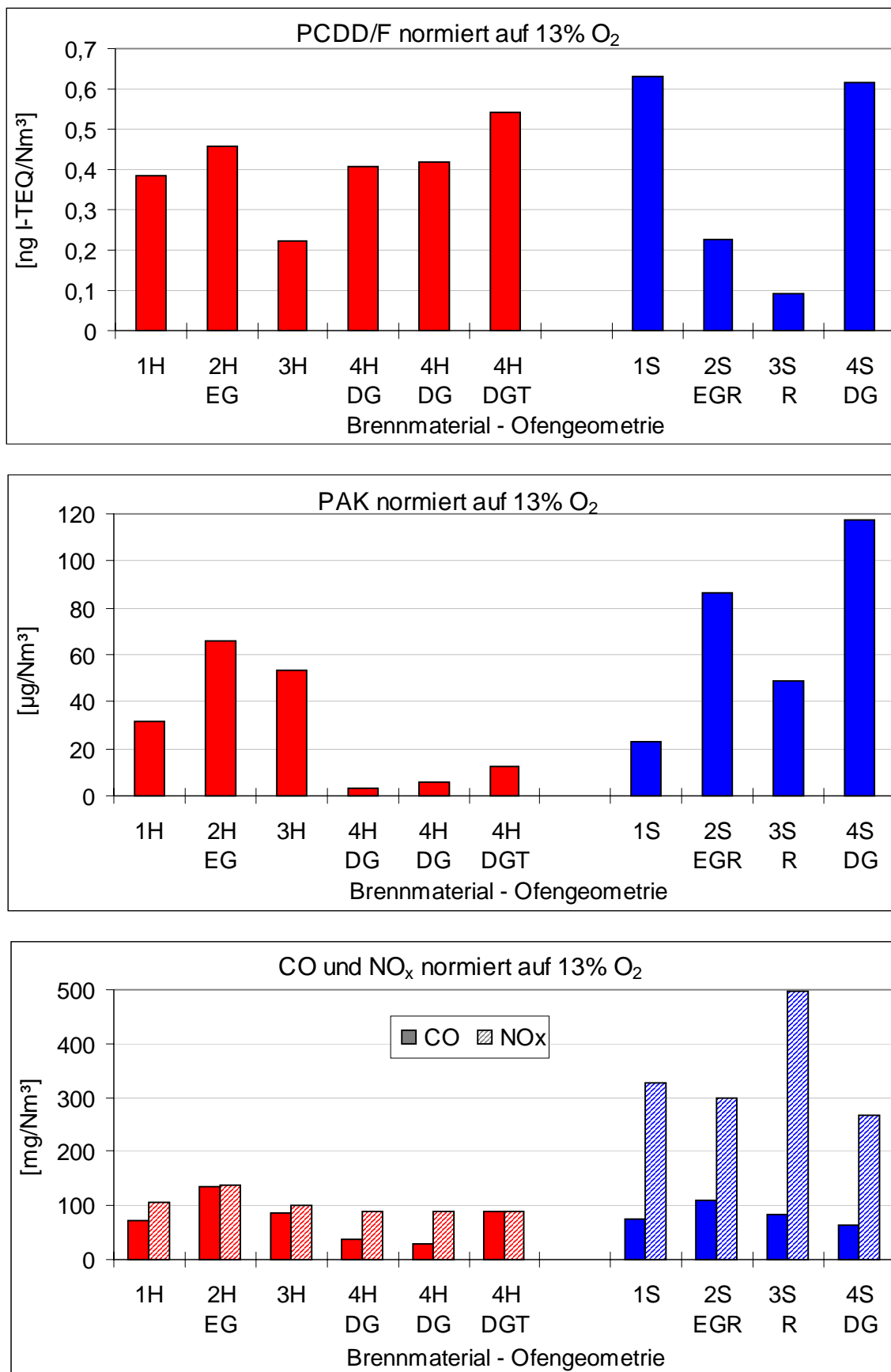


Abbildung 5.4: Ergebnisse der Rauchgasanalysen der 250 kW-Anlage, bezogen auf trockenes Rauchgas im Normzustand; oben: PCDD/F als I-TEQ, mitte: Summe der 16 EPA-PAK, unten: CO (linke Balken) und NO_x (rechte Balken).

Die Staubgehalte im Rauchgas waren bei der Verbrennung von Spanplatte (73-102 mg/Nm³) ebenfalls höher als bei der Verbrennung von Fichtenholz (31-46 mg/Nm³).

Insgesamt konnte nur bei zwei Versuchen der Zielwert von 0,1 ng I-TEQ/m³ für PCDD/F im Rauchgas erreicht werden (1 CKB, Abb. 5.3 und 3 S R, Abb. 5.4).

Die verschiedenen Rauchgasparameter lassen sich nicht eindeutig miteinander korrelieren. Eine Optimierung der Feuerung auf niedrige CO und NO_x-Emissionen ist nicht gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der PCDD/F- und PAK-Gehalte. Das Ergebnis wird von verschiedenen Untersuchungen bestätigt (Vikelsøe 1993; Andersson und Marklund 1998). Auch zwischen den im Brennraum oder Wärmetauscherbereich gemessenen Rauchgastemperaturen und den ermittelten Dioxin- und PAK-Konzentrationen lassen sich keine direkten Zusammenhänge aufzeigen.

Schatowitz (1993, 1994) konnte ebenfalls keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der CO-Emission und der Bildung von PCDD/F im Rauchgas finden. Es wurden unterschiedliche Arten von Holzfeuerungen untersucht, unter anderem eine automatische Unterschubfeuerung mit einer Leistung von 110 kW. Bei der Verbrennung von naturbelassenen gemischten Holzspänen wurden dort 0,214 ng PCDD/F (I-TEQ/m³) ermittelt (normiert auf 13 Vol.% O₂). Dieser Wert entspricht etwa der Fichtenholz Verbrennung in Silixen nach dem Einbau der neuen Steuerung vor der dritten Serie. Allerdings wurde in der Literatur der CO-Gehalt mit 1.300 mg/m³ angegeben, während in Silixen nur 85 mg/m³ detektiert wurden.

Untersuchungen von Kolenda (1993, 1994) an 7 verschiedenen Holzfeuerungsanlagen mit unterschiedlichen Brennmaterialien ergaben Rauchgasgehalte an PCDD/F zwischen 0,004 und 9,82 ng I-TEQ/m³. Es wurde ein Zusammenhang zwischen den CO- und PCDD/F-Konzentrationen im Rauchgas postuliert.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die Wärmetauscher- und Zyklonaschen ergeben sich andere Zusammenhänge. In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse für diese beiden Aschetypen für die ersten vier Versuche graphisch dargestellt. Die Rauchgasaschen werden hier nicht betrachtet, da nicht alle Rauchgasaschen analysiert werden konnten, die Tendenzen waren aber ähnlich.

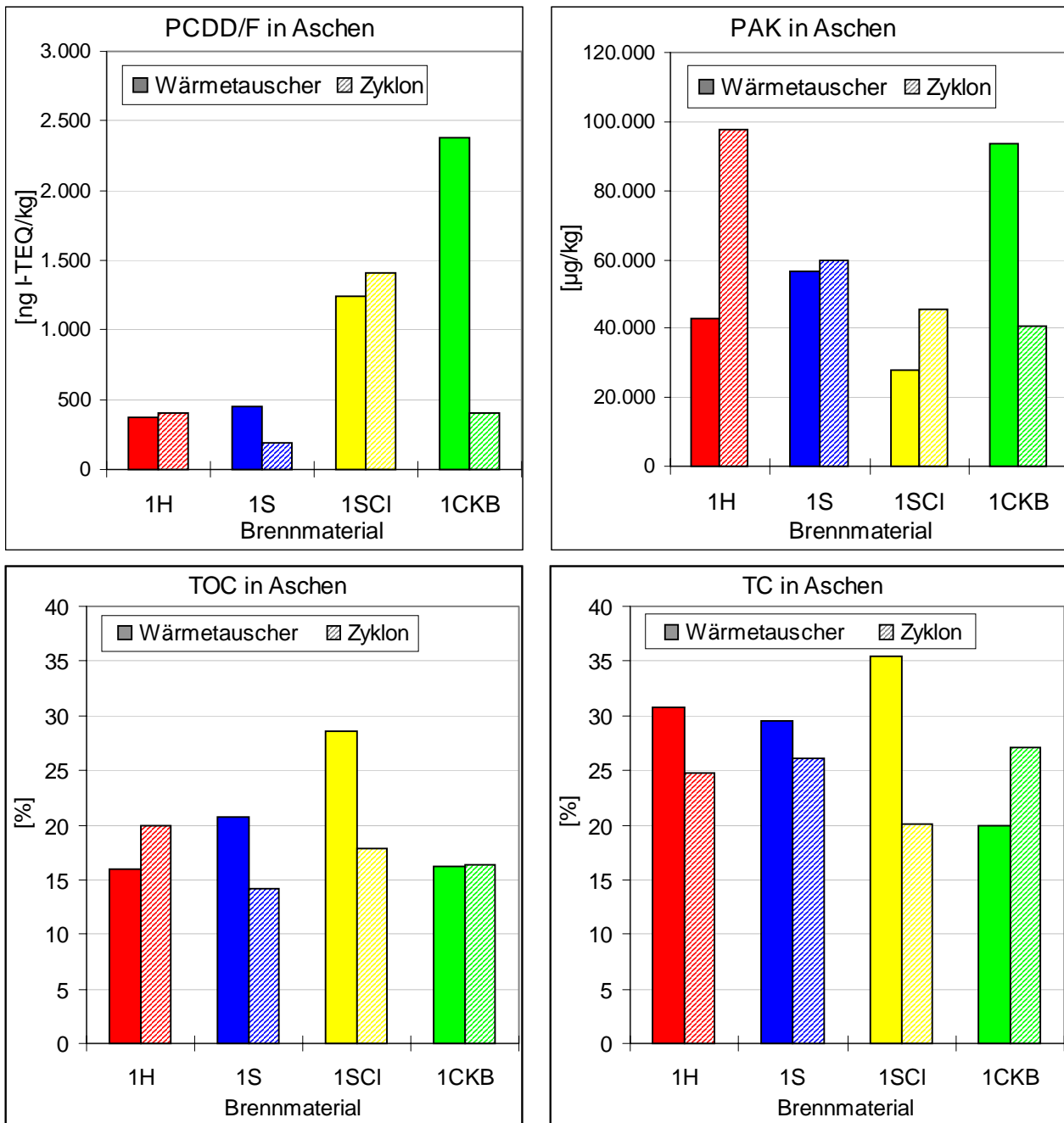


Abbildung 5.5: PCDD/F, EPA-PAK, TC und TOC-Gehalte in Wärmetauscheraschen (linke Balken) und Zyklonaschen (rechte Balken); 250 kW-Anlage, 1. Serie.

Von den vier verschiedenen Brennmaterialien war die Wärmetauscherasche der CKB-Holz Verbrennung am höchsten mit PCDD/F und PAK belastet, während bei diesem Versuch der PCDD/F-Gehalt im Rauchgas sehr gering war. Die katalytische Wirkung von Kupfer und Chrom scheint sich auf den Bereich des Wärmetauschers zu beschränken, denn die Zyklonasche wies PAK- und PCDD/F-Gehalte im Bereich der Wärmetauscherasche der unbehandelten Fichte auf. In den Aschen, die bei der Verbrennung der chloridgehärteten Spanplatte anfielen, wurden erwartungsgemäß hohe

hohe Dioxingehalte gefunden und die Konzentrationen an PAK waren übereinstimmend mit den Rauchgasen gering. Der TOC in der Wärmetauscherasche erreichte mit 28 % einen hohen Wert, was an sich ein Indiz für schlechten Ausbrand ist. Someshwar (1996) berichtete von Kohlenstoffgehalten in Kesselaschen aus Rindenverbrennung zwischen 7 und 49 %. Bei Brasser (1991) wurden Flugstäube bzw. -asche und Filterstäube aus Haus- und Sondermüllverbrennungsanlagen auf ihren TOC-Gehalt untersucht. Dieser lag im Bereich von 8 bis 53 %.

Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit Daten aus der Literatur ist schwierig, da die Werte zum einen sehr streuen und stark anlagebedingt sind und zum anderen nur wenige Wärmetauscher- und Zyklonaschen untersucht wurden. In den meisten Untersuchungen wurden Brennraum- und Filteraschen analysiert, letztere gab es an der hier untersuchten Anlage nicht. Des weiteren wird das eingesetzte Brennmaterial oft nur mit „Abfallholz“ umschrieben, ohne nähere Erklärung der Zusammensetzung.

In der eingangs erwähnten Untersuchung von Thoma (1988) von Kamin-Ruß aus Holzöfen und holzgefeuerten Zentralheizungen wurden PCDD/F-Gehalte in Höhe von 7.489 ng TE/kg bis 14.896 ng TE/kg gefunden. Bei Oehme (1995) dagegen wurden in Filteraschen einer 150 kW Vorschubrostfeuerung 117 bzw. 372 ng I-TEQ/kg gefunden, wenn naturbelassenes Holz verbrannt wurde. Bei der Verbrennung von nicht näher umschriebenem Abfallholz an derselben Anlage wurden Konzentrationen zwischen 722 und 7620 ng I-TEQ/kg gemessen. Pohlandt und Marutzky (1994) berichteten von Filteraschegehalten aus Industriefeuerungen von 121 und 215 ng I-TEQ/kg. In einer Untersuchung von Wunderli et al. (2000) wurden Flug- und Rostaschen verschiedener industrieller Holzfeuerungsanlagen analysiert. Für Resthölzer (Spanplatten, Holzreste) wurden in den Flugaschen Gehalte von 18 bis 6.300 ng I-TEQ/kg gefunden. Für Abfallholz (ohne PVC-Beschichtung und imprägnierte Hölzer) lagen die Konzentrationen zwischen 730 und 21.000 ng I-TEQ/kg mit einem Mittelwert von 2.800 ng I-TEQ/kg bei 100 untersuchten Aschen.

Die in den Wärmetauscher-, Zyklon- und Rauchgasrohraschen der 250 kW-Anlage gefundenen Konzentrationen an PCDD/F schwankten bei Betrachtung aller 12 Verbrennungsversuche zwischen 50 und 5.000 ng I-TEQ/kg und lagen somit im Bereich der Literaturdaten.

In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Ascheanalysen der Fichtenholz- und Spanplattenverbrennung dargestellt. Alle baulichen Maßnahmen am Ofen wirkten sich auf die Gehalte an PAK und PCDD/F in den Aschen erhöhend aus.

In der vierten Verbrennungsserie fallen die sehr hohen PCDD/F-Gehalte in den Wärmetauscheraschen im Gegensatz zu denen in den Rauchgasen auf. Diese Konzentrationen nahmen vom ersten zum letzten Versuch dieser Serie ab, während die Konzentrationen an PCDD/F in den Zyklonaschen anstiegen. Möglicherweise handelt es sich um eine Art Memoryeffekt, da wie zuvor erwähnt vor dieser Serie versuchsweise sperrmüllähnliches Material und Althölzer in der Anlage verbrannt. Die PAK-Gehalte in den Aschen waren allerdings nicht auffällig hoch, außer bei dem letzten Versuch der Serie, der Spanplattenverbrennung (4 S DG).

Es ist im Detail nicht bekannt, welche Materialien vor der Versuchsreihe verbrannt wurden und der Ofen war gereinigt, so daß nur Vermutungen über die Herkunft der hohen PCDD/F-Gehalte durch möglicherweise erhöhten Chloreintrag angestellt werden können. Es müssen jedoch korrosive Gase entstanden sein, da die Oberflächen des Ofen mit einer Rostschicht belegt waren, die im Laufe der Versuchsreihe weniger wurde. Von den Aschen dieser Serie konnte daher auch keine TOC-Bestimmung durchgeführt werden, da das bei der Salzsäurebehandlung aus dem Rost gebildete Eisenchlorid die TOC-Apparatur übermäßig verunreinigt hätte.

Die Gesamt-PAK-Gehalte in den Holzaschen schwankten in dem Bereich zwischen 50.000 und 100.000 µg/kg, ohne einen Einfluß baulicher Maßnahmen am Ofen erkennen zu lassen. Herausstechend war nur der erste Versuch nach Einbau der neuen Steuerung, bei dem der PAK über 300.000 µg/kg lag (3 H). In diesen Aschen wies auch der TOC etwas höhere Gehalte auf als bei den beiden Versuchen davor, was allerdings den Anstieg der PAK um das dreifache nicht erklärt.

Bei den Spanplattenaschen traten größere Unterschiede bei den PAK-Konzentrationen der Wärmetauscheraschen auf. Anscheinend wirkten sich sowohl Gewölbeinbau als auch Rauchgasrückführung begünstigend für die PAK-Bildung aus, was auch schon in den Rauchgasen zu erkennen war. Der sehr hohe TOC der Wärmetauscherasche von 3 S R geht allerdings nicht mit dem PAK-Gehalt konform. Generell ist eine Korrelation zwischen dem TOC und der PAK-Konzentration in den Aschen, wie aus Abbildung 5.7 deutlich wird, nicht gegeben.

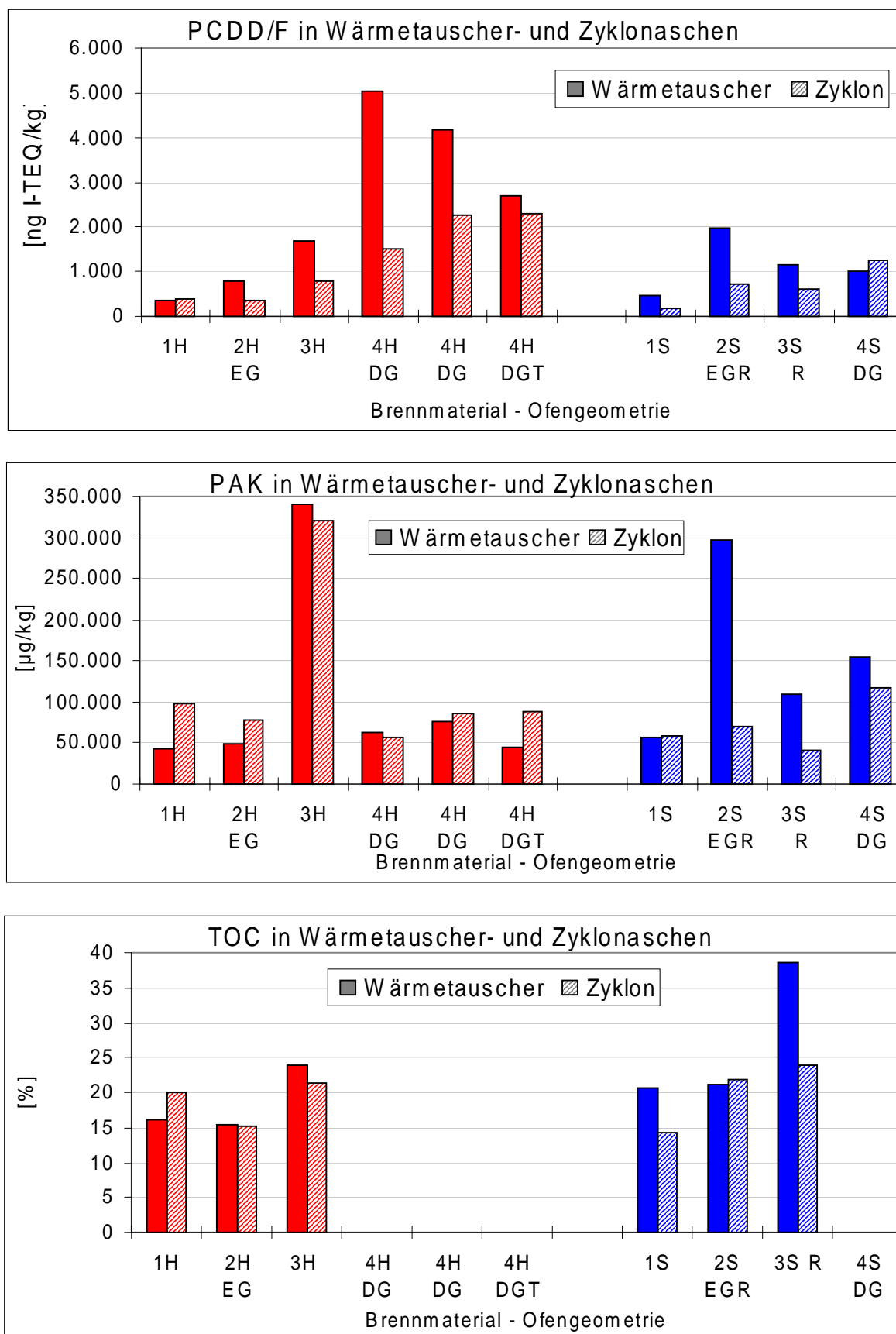


Abbildung 5.6: Analysenergebnisse der Wärmetauscheraschen (linke Balken) und Zyklonaschen (rechte Balken) der 250 kW-Anlage; oben: PCDD/F als I-TEQ; mitte: Summe der 16 PAK; unten: TOC

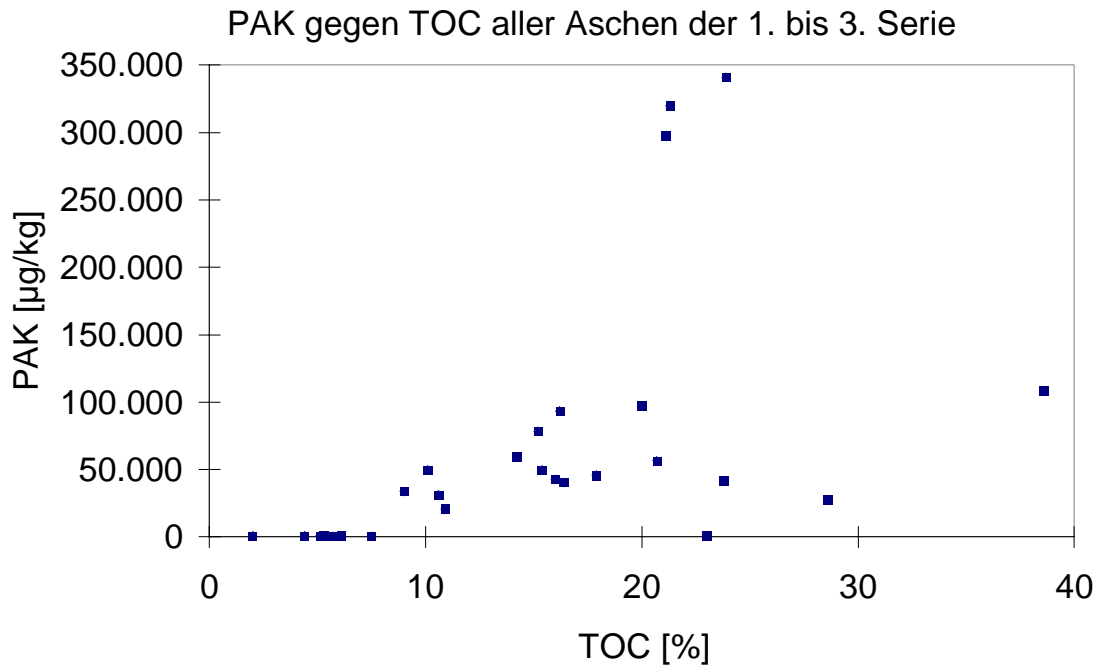


Abbildung 5.7: Gesamt-PAK gegen TOC von Brennraum-, Wärmetauscher-, Zyklon- und Rauchgasaschen der Versuche der 1.-3. Verbrennungsserie

Es war auffällig, daß zum Teil bei geringeren PAK-Konzentrationen im Rauchgas die Konzentrationen in den Aschen zunahmen und hohe gasförmige Emissionen an PCDD/F nicht gleichbedeutend mit erhöhten Konzentrationen in den Aschen waren. Zu der gleichen Feststellung kamen auch Launhardt et al. (1997) bei der Untersuchung von zwei Kachelöfen und einem Stückholzkessel mit λ -geregelter Verbrennungsluftzufuhr und 30 kW Nennwärmeleistung, in denen Buchenscheitholz verbrannt wurde. Dort wies zwar der Stückholzkessel nur geringe PAK- und PCDD/F Emissionen in den Rauchgasen auf, die Konzentrationen der beiden Verbindungsklassen in den Aschen war dagegen verglichen mit den Kachelöfen sehr hoch.

5.1.5 Profile der PCDD/F in Rauchgasen und Aschen

Bislang wurden nur die Summen der untersuchten Verbindungen diskutiert. In diesem und den folgenden Abschnitten werden die Profile von PCDD/F und PAK in Rauchgasen und Aschen untersucht. Zum besseren Vergleich wurden nicht die chemischen Konzentrationen betrachtet, sondern deren prozentualer Anteil an der Summe.

In Abbildung 5.8 ist die Kongenerenverteilung der 2,3,7,8-PCDD/F in den Rauchgasen wiedergegeben. Die Dioxine spielten eine untergeordnete Rolle und darunter hatte das schwerflüchtige OCDD den größten Anteil. Bei den Furanen erkennt man zwei Maxima. Das erste liegt bei dem 2,3,7,8-TeCDF bzw. beim 2,3,4,7,8-PeCDF, das andere bei 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF.

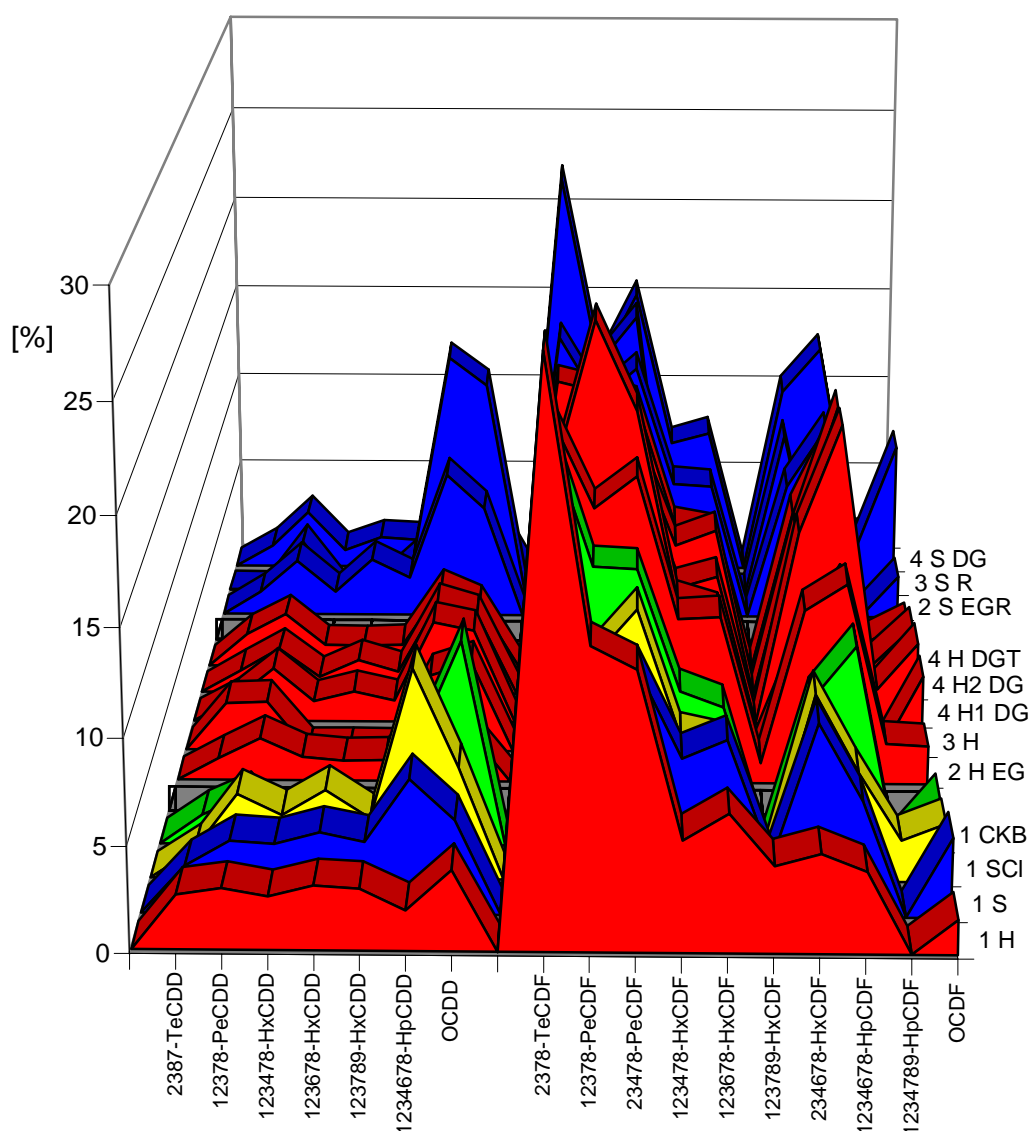


Abbildung 5.8: Prozentualer Anteil der chemischen Konzentration der Kongenere an der Summe aller 2,3,7,8-Kongeneren in den Rauchgasen der 250 kW-Anlage.

Das Profil der Dioxine und Furane war relativ unabhängig vom eingesetzten Verbrennungsmaterial. Durch den Einbau von Gewölben ergab sich eine geringe Verschiebung des Musters von den niedrigchlorierten Furanen hin zu den höherchlorierten, vor allem dem 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF.

In Abbildung 5.9 ist der Beitrag eines jeden Kongeners am I-TEQ aufgetragen. Der Anteil des 2,3,4,7,8-PeCDF beträgt zwischen 37 und 50 %, was natürlich auch an dem Äquivalenzfaktor von 0,5 liegt. Die Darstellung der Ergebnisse als Gesamt I-TEQ läßt also keinerlei Schlüsse über mechanistische Abläufe zu, die höherchlorierten Verbindungen liefern aufgrund ihres geringen Toxizitätsäquivalentsfaktors keinen Beitrag zum Gesamt I-TEQ. Die Kongenerenverteilung deckte sich mit der von Salthammer (1995) bei der Verbrennung von imprägnierten Hölzern gefundenen Verteilung.

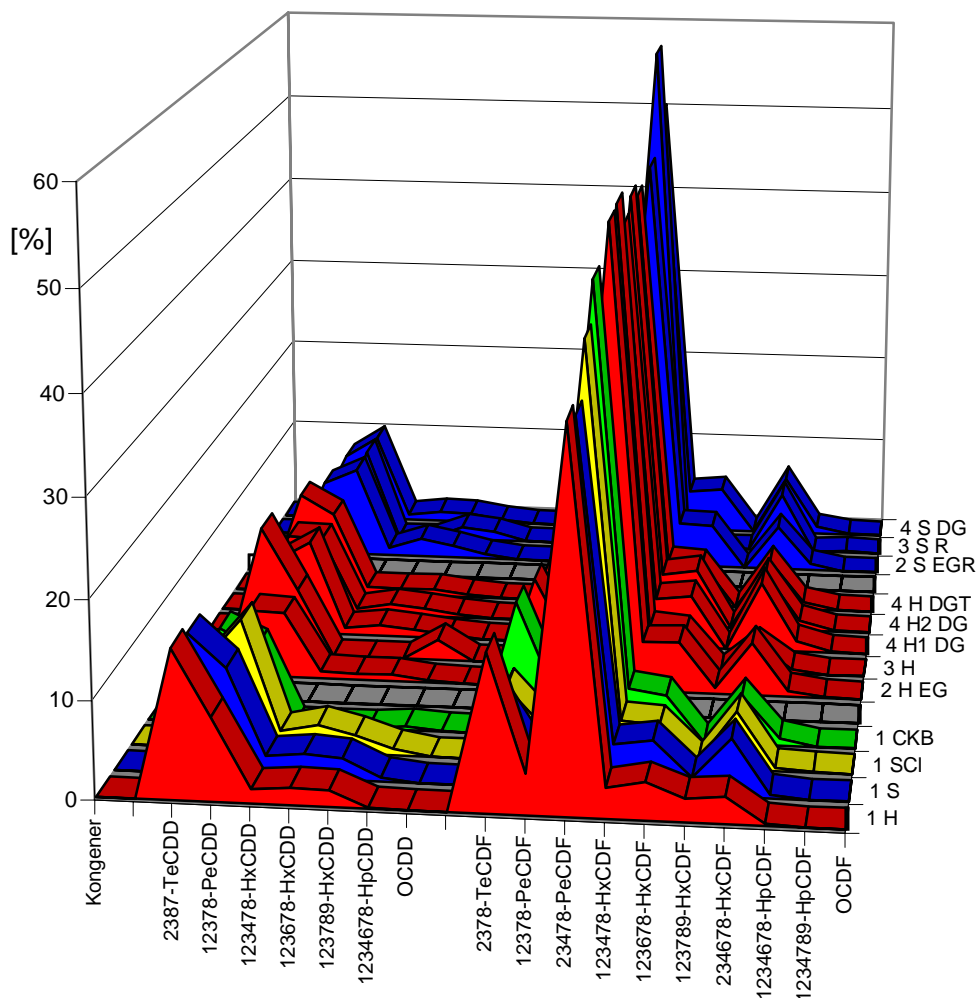


Abbildung 5.9: Beitrag der einzelnen Kongenere am Gesamt I-TEQ in [%] in den Rauchgasen der 250 kW-Anlage.

Die Homologenverteilung in den Rauchgasen zeigt, daß die tetrachlorierten Furane mit 43-78 % den Hauptanteil ausmachen (Abbildung 5.10). Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nahmen die Furan-Konzentrationen ab. Es ergab sich für alle Versuche ein einheitliches Profil. Im Gegensatz dafür war die Verteilung bei den Dioxinen indifferent. Auffallend ist, daß bei den zuletzt durchgeführten Versuchen mit dem eingebauten Doppelgewölbe kein ausgeprägtes Maximum bei den Dioxinen mehr zu finden war und der Anteil an tetrachlorierten Furanen an der Gesamtsumme der PCDD/F niedriger ausfiel. Dies läßt sich möglicherweise durch das veränderte Temperaturprofil im Ofen erklären, das sich bei diesen Versuchen ergeben hatte.

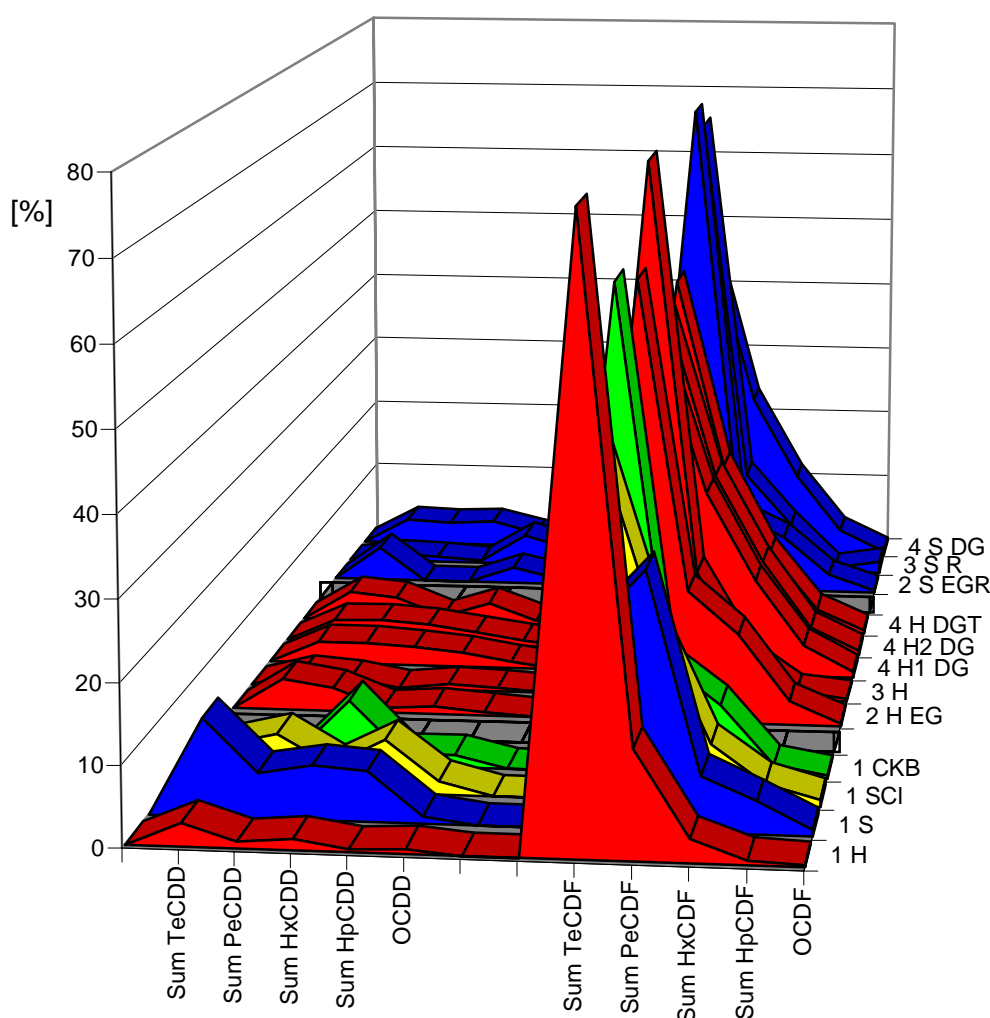


Abbildung 5.10: Prozentualer Anteil der einzelnen PCDD/F-Homologengruppen an der Summe der PCDD/F in Rauchgas der 250 kW-Anlage.

Das gefundene Homologenmuster deckt sich sowohl mit den Untersuchungen von Salthammer (1995) als auch den von Luthardt und Schulte (2000a) zusammengefaßten Untersuchungen für Sinteranlagen und Krematorien.

Für die Kongenerenverteilung in den Aschen ergab sich ein etwas anderes Profil als für die Rauchgase (Abbildung 5.11). Hier waren die höherchlorierten und damit schwerer flüchtigen Verbindungen bestimmend. Bei den meisten Versuchen waren HpCDD und OCDD dominierend, so daß in der vierten Versuchsserie versucht wurde, die Summe der Konzentrationen dieser beiden Verbindungen zur Abschätzung des Gesamt TEQ heranzuziehen. Es ergab sich aber eine Verschiebung des Musters analog zu den Rauchgasen, wonach nicht mehr HpCDD und OCDD die Hauptkomponenten waren, sondern das 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF.

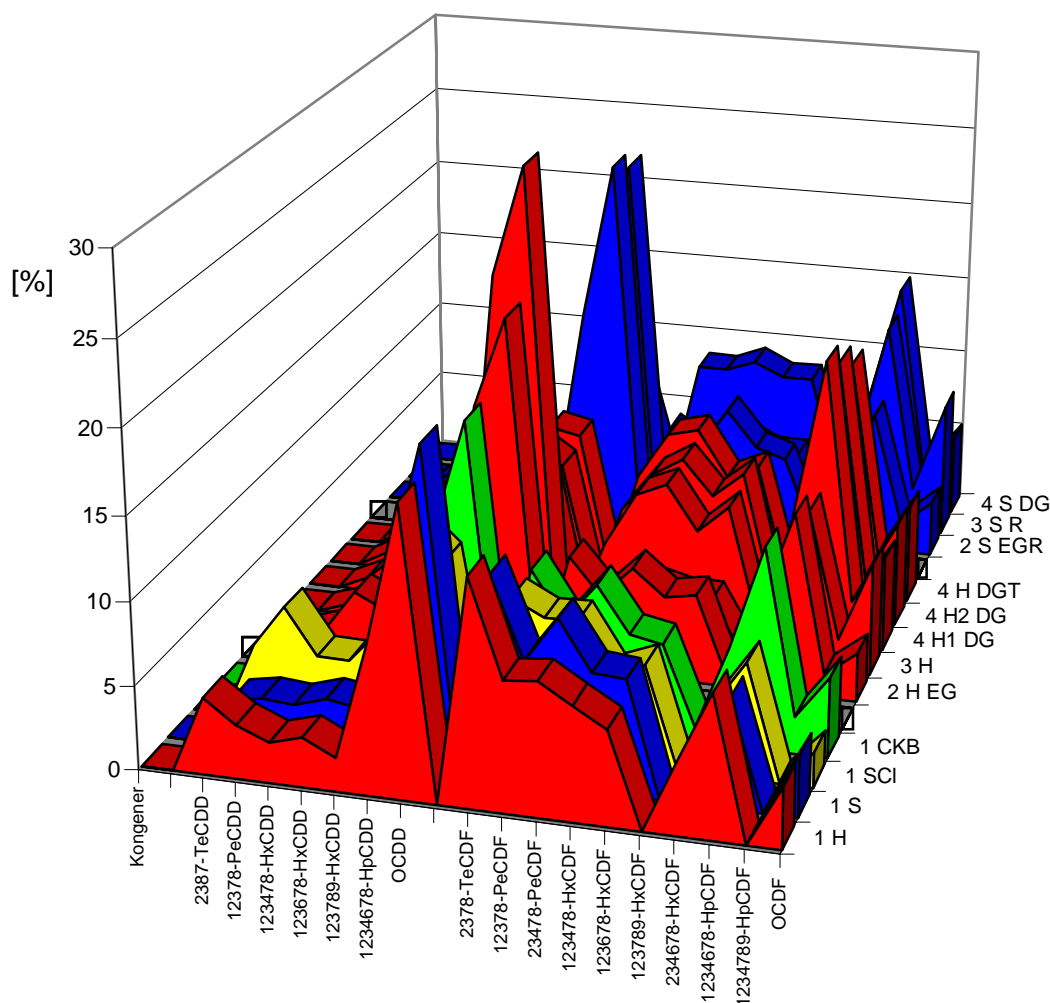


Abbildung 5.11: Prozentualer Anteil einzelner Kongenere an der Summe 17 2,3,7,8-Kongeneren in den Wärmetauscheraschen der 250-kW-Anlage.

Die Möglichkeit einer Leitparameteranalytik war daher nicht mehr gegeben. Die niederchlorierten Dioxine spielten wie auch in den Rauchgasen eine untergeordnete Rolle. Bei den Furanen war das 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF die Hauptkomponente, die tetra- bis hexachlorierten Furane verteilten sich relativ gleichmäßig. Charakteristisch war,

daß das 1,2,3,7,8,9-HxCDF und das 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF in allen Proben gar nicht oder in nur sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten, was von Luthard und Schulte (2000b) durch die Bildungswärmen und Dipolmomente dieser Verbindungen erklärt wurde und „verbrennungstypisch“ sei.

Die Kongenerenverteilung stimmte mit der von Wunderli et al. (2000) gefundenen Verteilung in Flug- und Brennraumaschen von unbehandeltem und Abfallholz überein. Auch dort waren die gefundenen Profile verschiedener Versuche untereinander ähnlich.

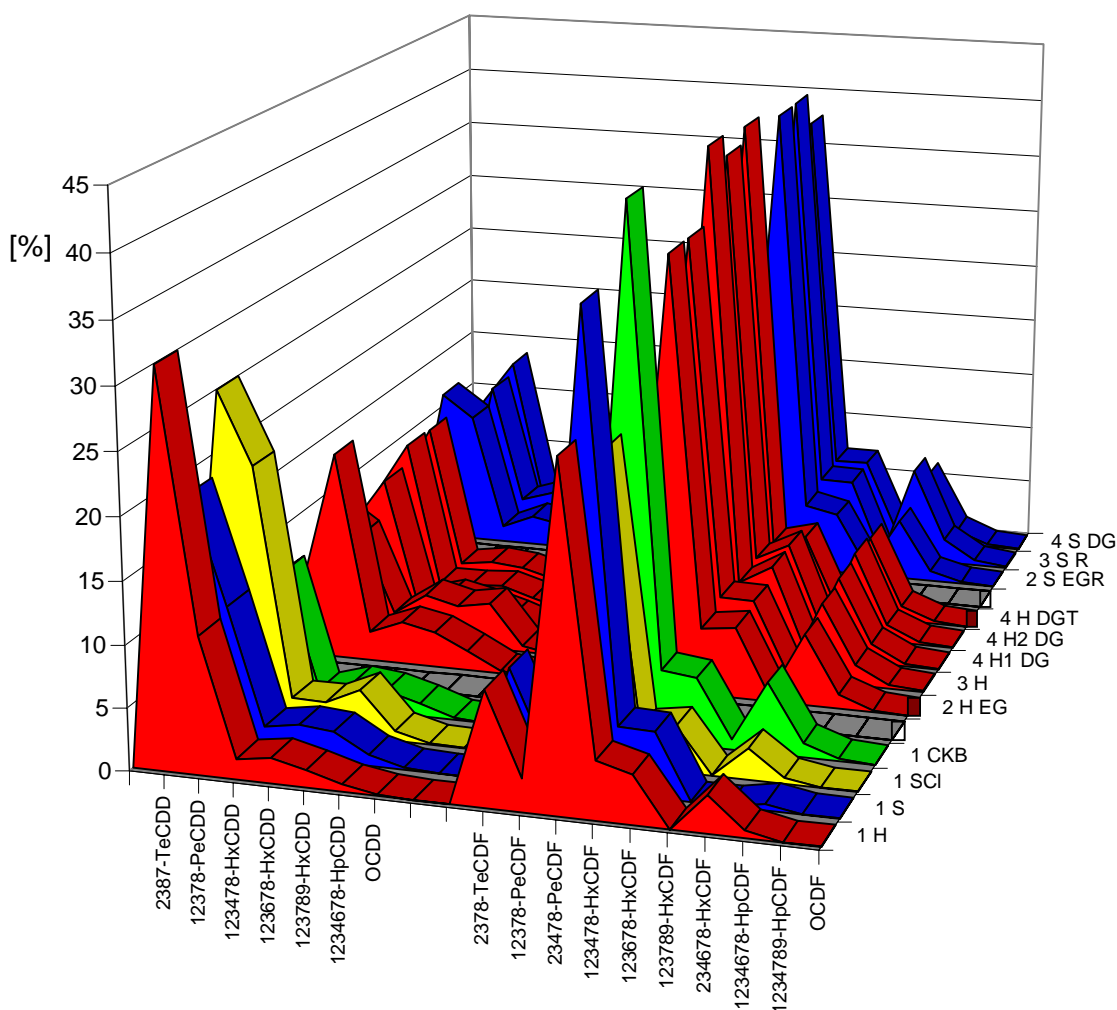


Abbildung 5.12: Prozentualer Beitrag einzelner Kongenere am Gesamt I-TEQ in den Wärmetauscheraschen der 250 kW-Anlage.

Abbildung 5.12 zeigt die Beiträge einzelner Kongenere am Gesamt I-TEQ. Die Ähnlichkeiten zum Profil in den Rauchgasen sind sehr groß. Wiederum hatte das 2,3,4,7,8-PeCDF den höchsten Beitrag. Anders als bei den Rauchgasen waren aber die Anteile des 2,3,7,8-TeCDD und des 1,2,3,7,8-PeCDD am Gesamt I-TEQ in den Aschen größer (7-31 % in den Aschen, 7-15 % in den Rauchgasen).

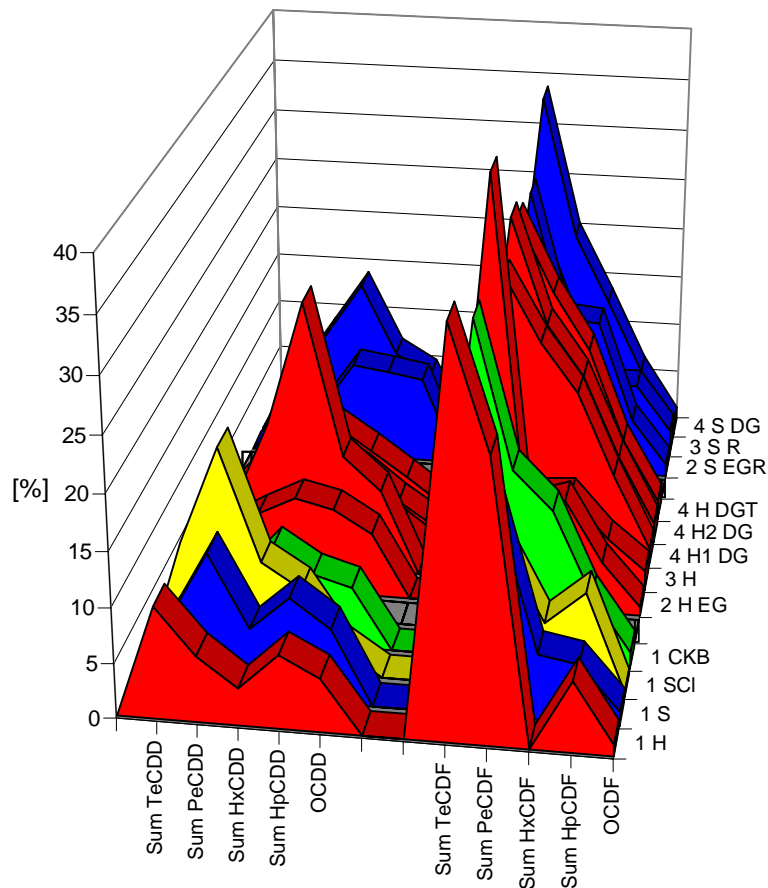


Abbildung 5.13: Prozentualer Anteil der einzelnen PCDD/F-Homologengruppen an der Summe PCDD/F in Wärmetauscheraschen der 250 kW-Anlage.

Die in Abbildung 5.13 gezeigten Homologengruppenprofile der PCDD/F in den Wärmetauscheraschen aller Versuche waren im Unterschied zu denen in den Rauchgasen nicht so einheitlich. Die Dominanz der Furane war in den Aschen nicht so stark ausgeprägt, dort überwogen aber wie in bei den Rauchgasen die tetrachlorierten und die Konzentrationen nahmen zu den höherchlorierten ab. Diese Verteilung der Homologengruppen bei den Furanen wurde auch von Oehme (1995) für Filteraschen berichtet.

Bei den Dioxinen war das Bild uneinheitlich. Bei der überwiegenden Anzahl der Versuche lag das Maximum bei den hexachlorierten Dioxinen, bei zwei Versuchen bei den pentachlorierten (1 S, 1 SCI) und bei einem Versuch bei den tetrachlorierten Dioxinen (1 H). Oehme (1995) fand dagegen in der Filterasche einer 150 kW-Anlage, sowohl für die Verbrennung von naturbelassenem Holz als auch von Abfallholz, eine Abnahme von den tetra- zu den octachlorierten Dioxinen, in der Filterasche einer 850 kW-Anlage dagegen eine Zunahme in Richtung der höherchlorierten.

5.1.6 Profile der PAK in Rauchgasen und Aschen

In Abbildung 5.14 sind die PAK-Muster in den Rauchgasen der erste Versuchsreihe an der 250 kW-Anlage abgebildet. Die PAK-Verteilung in den Rauchgasen der anderen Versuche unterscheidet sich nur unwesentlich von den der ersten vier und wird daher nicht dargestellt. Die Analysendaten sind jedoch im Anhang in den Tabellen A.19 bis A.28 aufgeführt

In den Rauchgasen waren die leichterflüchtigen, zwei- und dreikernigen PAK die Hauptkomponenten (Naphthalin, Acenaphtylen und Phenanthren). Bei den vierkernigen PAK konnten in der Hauptsache Fluoranthren und Pyren detektiert werden. Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß die Verteilung der PAK unabhängig vom eingesetzten Brennstoff war. In den Rauchgasen traten auch bei Veränderungen der Ofengeometrie keine nennenswerten Verschiebungen der PAK-Muster auf.

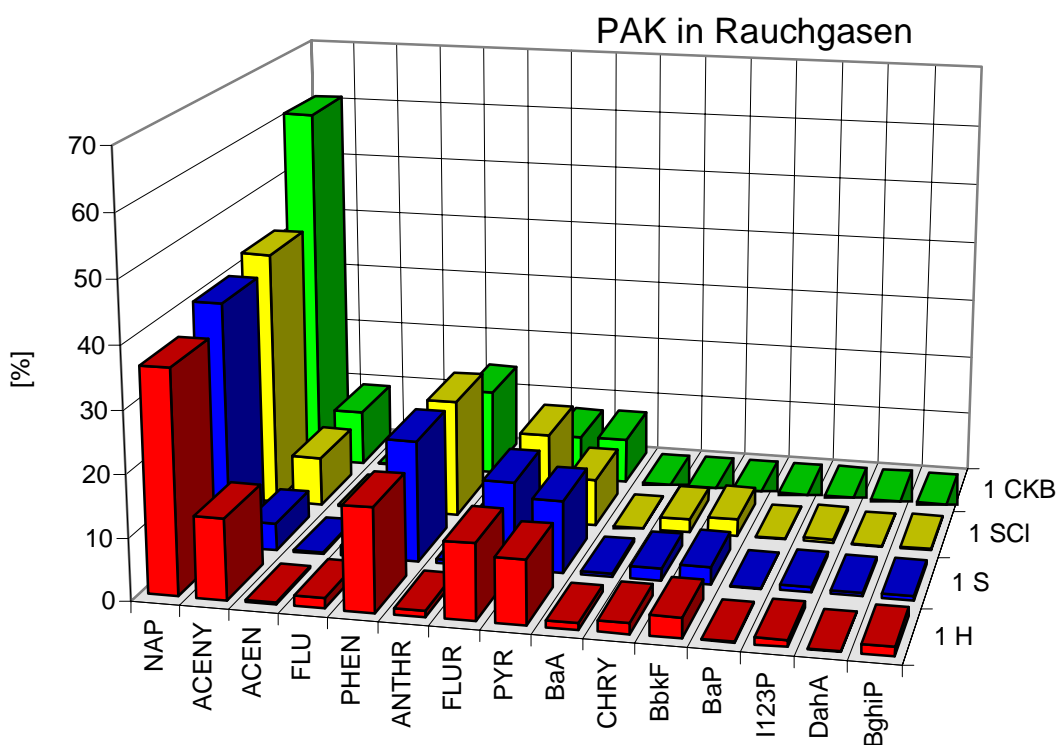


Abbildung 5.14: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK am Gesamt-PAK für die vier Verbrennungsversuche der ersten Serie.

Die PAK-Profile der Wärmetauscheraschen der vier Versuche aus der ersten Serie sind in Abbildung 5.15 oben dargestellt. Die Zyklon- und Rauchgasrohraschen unterschieden sich nur wenig von den in den Wärmetauscheraschen, so daß diese hier wiederum nicht aufgeführt sind.

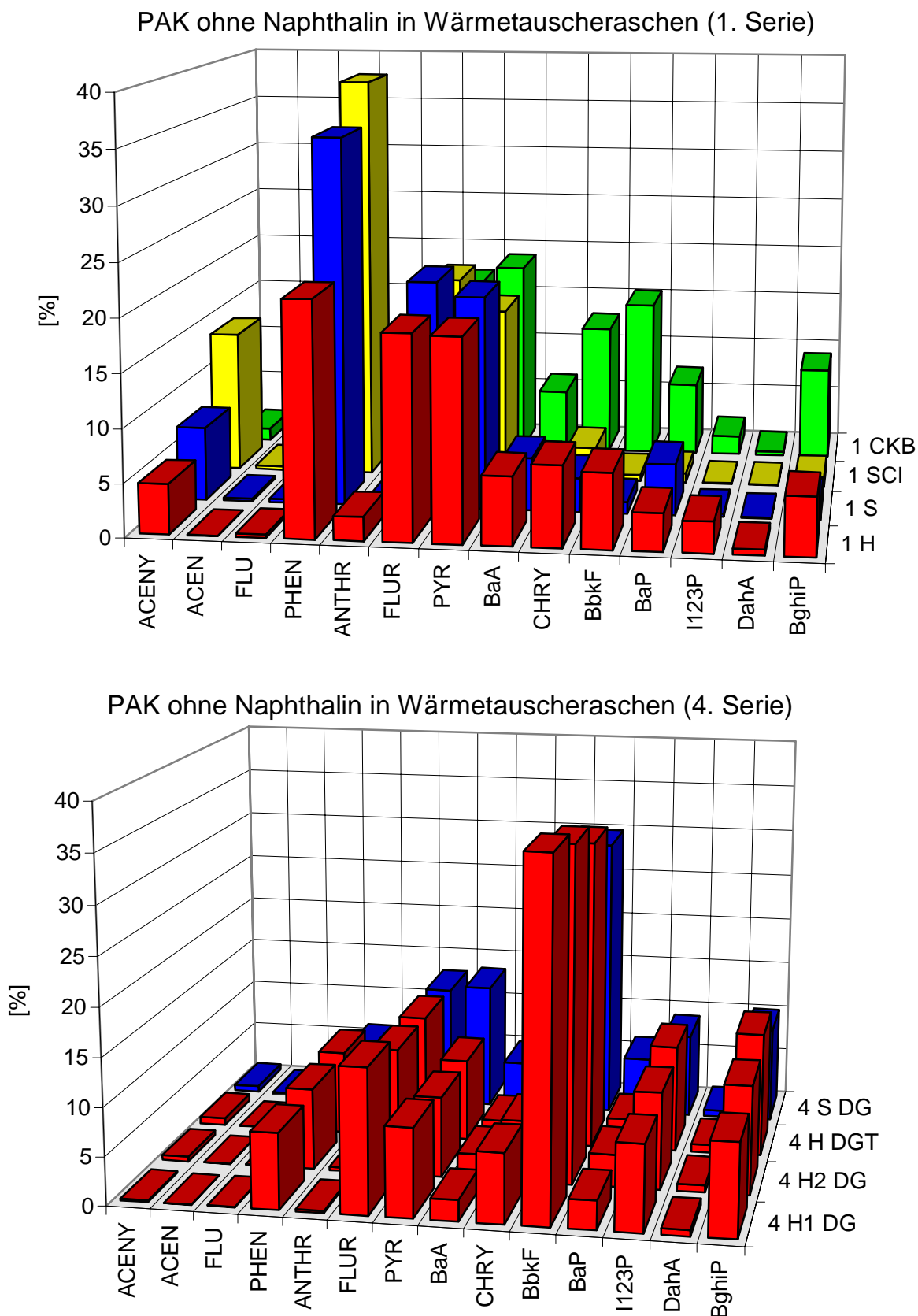


Abbildung 5.15: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK (ohne Naphthalin) am Gesamt-PAK; oben: in Wärmetauscheraschen der ersten Serie; unten: in Wärmetauscheraschen der vierten Serie

In Übereinstimmung mit den Rauchgasen wurden in den Aschen der ersten Versuchsserie bevorzugt Phenanthren, Fluoranthren und Pyren gebildet. Bei den fünfkernigen PAK wurden vor allem Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren gefunden, die nicht chromatographisch getrennt werden konnten und daher als Summe angegeben sind (Abbildung 5.15 oben).

Bei den Versuchen mit Doppelgewölbe wichen die Profile etwas von den anderen ab (Abbildung 5.15 unten). Dort war das Maximum, das bei den meisten anderen Proben bei Fluoranthren und Pyren lag, zu Benzo[b+k]fluoranthren verschoben. In diesen vier Proben wurden auch signifikante Anteile an den sechskernigen Verbindungen Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[g,h,i]perylen ermittelt. Deren mögliche Entstehung aus Fluoranthren und Pyren ist in Abbildung 5.16 wiedergegeben.

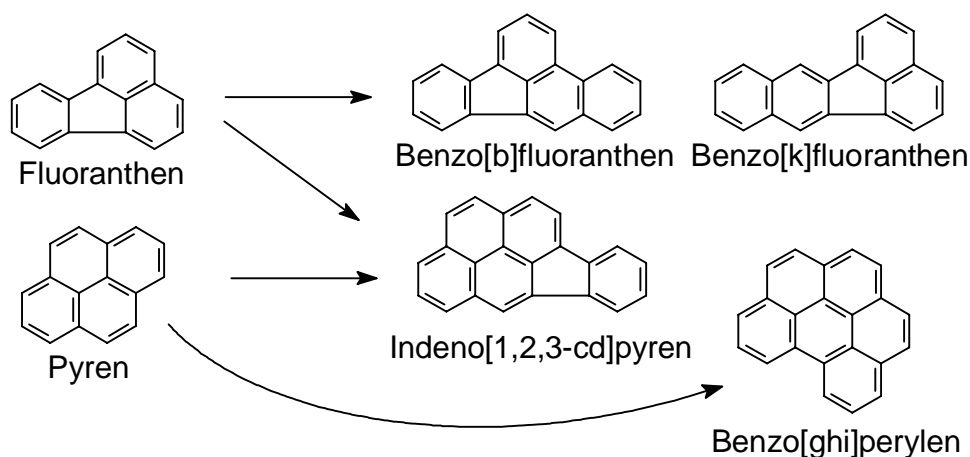


Abbildung 5.16: Mögliche Umbildung von Fluoranthren und Pyren zu Benzo[b]- und [k]fluoranthren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[g,h,i]perylen

Richter (1999) berichtete von einer Verschiebung zu höherkernigen durch Verminderung des Sauerstoffgehaltes bei Mikroverbrennungen von Pflanzenschutzmitteln unter kontrollierten Bedingungen. Da aber bei den Versuchen mit Doppelgewölbe der Sauerstoffgehalt eher höher und die CO-Konzentration im Vergleich zu den übrigen Versuchen niedriger war, müssen bei dieser technischen Anlage andere Parameter eine Rolle gespielt haben, oder die Profilverschiebung der PAK resultiert wie wahrscheinlich auch die Erhöhung der PCDD/F-Konzentration in den Aschen aus der unkontrollierten Verbrennung von Althölzern vor der Versuchsreihe. Beide Phänomene traten allerdings nur in den Aschen, nicht aber in den Rauchgasen auf.

In der Literatur sind sich nur wenige Arbeiten über die PAK-Bildung in Rauchgasen von Holzverbrennungen referiert. Die Übereinstimmung mit den hier gefundenen Pro-

filen ist in diesen Fällen jedoch gut. Tan et al. (1992) fanden in Rauchpartikeln aus Holzverbrennung als Hauptkomponenten Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren. Leichterflüchtige PAK wurden dort allerdings nicht bestimmt. Dieses PAK-Profil deckt sich etwa mit der PAK-Verteilung in den Rauchgasen der vorliegenden Untersuchung.

In den Rohgasen einer 500 kW Pilotanlage zur Müllverbrennung wurden als Hauptkomponenten Naphthalin, Phenanthren und Pyren gefunden. Die Gehalte an Naphthalin schwankten zwischen 0,75 und 38,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und lagen damit etwa im Bereich der Gehalte in den Rauchgasen der hier untersuchten 250 kW-Anlage. Des weiteren wurden signifikante Konzentrationen an Acenaphtylen, Fluoren, Fluoranthren und Benzo[a]anthracen detektiert (Blumenstock et al. 2000).

Die gefundenen PAK-Muster in den Aschen decken sich im wesentlichen mit den von Wichmann (1994) gefundenen Profilen auf Passivsammlern von Fahrzeugbränden in einer Tunnelanlage. Auch dort wurden als Hauptkomponenten Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Benzo[b]- und -[k]fluoranthren nachgewiesen.

5.1.7 Thermische Nachbehandlung von zwei Ascheproben

Zwei Asche-Rückstellproben wurden 8 h in offenen Rundkolben im Trockenschrank jeweils bei der Temperatur erhitzt, die in den Ascheauffangbehältern während des Brandversuches herrschte. Es handelte sich dabei um die Verbrennung von unbehandeltem Fichtenholz nach Einbau der neuen Steuerung bei unveränderter Ofengeometrie. Ausgewählt wurden die Zyklonasche (250 °C) und die Wärmetauscherasche (170 °C). Die beiden ausgewählten Aschen waren als Rückstellproben bei -20 °C im Gefrierschrank 14 Monate eingelagert, bevor der Versuch zur thermischen Belastung durchgeführt wurde.

Bei beiden Aschen wurde sowohl für die PAK als für die PCDD/F im allgemeinen eine Abnahme der Gehalte beobachtet. In Tabelle 5.4 sind die Gehalte der PAK vor und nach der Temperaturbehandlung aufgeführt, sowie die Konzentrationsabnahme in Prozent aufgeführt.

Bei dem Gesamtgehalt an PAK stellt man bei 250 °C eine stärkere Abnahme (73%) fest als bei 170 °C (42%), was zunächst einfach auf Verflüchtigung in die Gasphase schließen ließ und durch die geringere Abnahme der schwererflüchtigen PAK bei

170 °C bestätigt wurde. Im Detail betrachtet ergaben sich noch andere Aspekte. Interessant war die Zunahme an Acenaphten und Anthracen, ebenso wie die gleichbleibende Konzentration an Naphthalin bei 170°C.

Bei den gewählten Temperaturen fanden offensichtlich auch Bildungs- und Umbildungsreaktionen statt, da bei 170 °C die Konzentration an Indeno[1,2,3,-cd]pyren signifikant zugenommen hatte. Falls bei 250 °C zunächst Naphthalin entstanden ist, muß es sich verflüchtigt haben, da dessen Siedepunkt bei 218 °C liegt. Die starke Konzentrationsabnahme der höherkondensierten PAK bei 250 °C ist vermutlich nicht durch reine Verflüchtigung zu erklären, da die Dampfdrücke sehr niedrig sind und die Siedepunkte weit über 400 °C liegen.

Tabelle 5.4: PAK-Konzentrationen vor und nach der thermische Behandlung von Wärmetauscher- und Zyklonasche (Versuch 3 H).

Probenmatrix	Wärmetauscherasche (170 °C)			Zyklonasche (250 °C)		
	v. Erh. [µg/kg]	n. Erh. [µg/kg]	[%] Abn.	v. Erh. [µg/kg]	n. Erh. [µg/kg]	[%] Abn.
EPA-PAK						
Naphthalin	14.410	14.200	1	7.090	1.200	83
Acenaphtylen	2.980	512	83	3.741	n.n.	100
Acenaphten	21	130	- 507	49	42	16
Fluoren	272	15	95	791	0	100
Phenanthren	17.350	11.440	34	24.440	4.960	80
Anthracen	n.n.	1.650	- 100	n.n.	492	- 100
Fluoranthen	69.540	34.120	51	50.711	19.330	62
Pyren	71.310	30.440	57	45.990	14.510	68
Benzo-[a]anthracen	17.070	8.720	49	18.530	3.580	81
Chrysen	27.710	15.320	45	25.690	8.780	66
Benzo-[b]+[k]-fluoranthen	50.520	21.360	58	55.250	11.270	80
Benzo-[a]-pyren	20.520	7.910	61	23.500	6.600	72
Indenopyren	7.970	20.970	- 163	23.030	6.870	70
Dibenzoanthracen	1.890	1.380	27	3.090	446	86
Benzoperylen	39.250	28.330	28	37.810	7.190	81
Summe PAK	340.800	196.480	42	319.710	85.260	73

negative Zahlen bedeuten Zunahme; n.n.= nicht nachweisbar

Bei den Dioxinen und Furanen waren die Ergebnisse ähnlich (Tabelle 5.5). Bei 170 °C war bei den Homologensummen eine stärkere Abnahme der Konzentrationen der leichterflüchtigen Verbindungen zu beobachten, während bei 250 °C die schwerer

flüchtigen, höher chlorierten stärker abnehmen (mit Ausnahme der TeCDF). Man kann also vermuten, daß bei der niedrigeren Temperatur eher eine Verflüchtigung stattgefunden hat und bei der höheren Temperatur auch Dechlorierungsreaktionen eine Rolle spielten.

Tabelle 5.5: PCDD/F-Konzentrationen vor und nach der thermische Behandlung von Wärmetauscher- und Zyklonasche (Versuch 3 H).

Probenmatrix	Wassertaschenasche (170 °C)			Zyklonasche (250 °C)		
	vor Erh. [ng/kg]	nach Erh. [ng/kg]	Abnahme [%]	vor Erh. [ng/kg]	nach Erh. [ng/kg]	Abnahme [%]
2,3,7,8-Kongenere						
2,3,8,7-TeCDD	178	74	58	n.n.	19	-100
1,2,3,7,8-PeCDD	296	218	26	145	86	40
1,2,3,4,7,8-HxCDD	379	362	5	143	96	32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	687	679	1,2	194	111	42
1,2,3,7,8,9-HxCDD	576	573	0,5	176	87	51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.600	5.240	21	1.150	510	56
OCDD	8.570	6.750	21	1.580	459	71
2,3,7,8-TeCDF	937	787	16	698	233	67
1,2,3,7,8-PeCDF	1.070	795	26	696	263	62
2,3,4,7,8-PeCDF	1.210	885	27	712	270	62
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.080	876	18	590	247	58
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.070	799	25	634	257	59
1,2,3,7,8,9-HxCDF	87	102	-18	58	n.n.	100
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.120	673	40	628	238	62
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.910	2.110	27	1.450	473	67
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	589	394	33	393	n.n.	100
OCDF	2.060	1.410	31	773	90	88
Summe I-TEQ	1.690	1.240	27	807	347	57
Homologen-Summen						
Σ TeCDD	5.840	1.400	76	2.610	1.400	46
Σ PeCDD	14.770	2.180	85	3.500	2.180	38
Σ HxCDD	27.540	22.890	17	4.310	2.170	50
Σ HpCDD	11.890	9.400	21	2.100	970	54
OCDD	8.570	6.750	21	1.580	460	71
Σ TeCDF	14.890	2.980	80	19.410	2.980	85
Σ PeCDF	9.060	2.490	72	5.840	2.490	57
Σ HxCDF	9.290	1.740	81	4.520	1.740	61
Σ HpCDF	5.100	3.080	40	2.890	470	84
OCDF	2.060	1.410	31	773	90	88
Σ Dioxine	68.610	42.610	38	14.110	7.180	49
Σ Furane	40.400	11.720	71	33.430	7.780	77
Σ Furane / Σ Dioxine	0,59	0,27		2,4	1,1	

negative Zahlen bedeuten Zunahme; n.n.= nicht nachweisbar

Inwieweit die gefundenen Ergebnisse auf das Verhalten der Aschen in den Aschekästen während des Versuches übertragbar sind, ist schwer zu sagen. Zum einen wurden den Aschekästen permanent frische Rauchgase zugeführt, zum anderen ist das Verhalten „frischer“ Aschen bekanntermaßen anders als das von gealterten. Vogg (1995) berichtete in diesem Zusammenhang von in situ erzeugten Flugaschen deren Konzentrationen an PCDD bei 240 °C um das 15fache erhöht wurden. Die PCDF nahmen bei dieser Temperatur dagegen nur um das 5fache zu.

5.2 Brandversuche am WKI (65 kW Vorofen-System)

Am Versuchsstand des Wilhelm-Klauditz-Instituts (WKI) in Braunschweig wurden mit drei verschiedenen Holzarten Verbrennungsversuche im Nennlast- („Vollast“) und im Schwachlastbetrieb („Teillast“) durchgeführt. Die Auswirkungen dieser Betriebsarten auf Rauchgastemperaturen, Restsauerstoffgehalt, Aschebildung, Emissionen von CO, NO_x, PAK und PCDD/F und Schadstoffkonzentrationen in den Aschen sollten untersucht und mit den Ergebnissen der 250 kW-Anlage verglichen werden.

Bei den verwendeten Brennmaterialien handelte es sich um unbehandeltes Fichten- und Kiefernholz 3:1 gemischt, um ammoniumsulfat und -chlorid gehärtete Spanplatten, ebenfalls 3:1 gemischt und um unbehandeltes Fichtenholz, das 3:1 mit CKB-behandeltem Fichtenholz gemischt wurde (Vergleich Tabelle 4.2). Eine Übersicht über Gesamt I-TEQ und PAK-Konzentrationen in Rauchgasen und Aschen dieser Versuche geben die Tabelle 5.6 und 5.7. Die Gehalte in den Rauchgasen sind auf das trockene Gas im Normzustand bezogen.

Tabelle 5.6: I-TEQ-Gehalte in Rauchgasen und Aschen der 65 kW-Anlage;

Kurzbez.	Material	Rauchgas	Vorofen- asche	Brennraum- asche	Flugasche
	Vorofensystem, 65 kW	[ng I-TEQ/Nm ³]	[ng I-TEQ/kg]	[ng I-TEQ/kg]	[ng I-TEQ/kg]
H VL	Fichte/Kiefer 3:1, Vollast	0,0003	0,038	0,006	97,8
H ML	Fichte/Kiefer 3:1, Mittellast	0,012	0,012	28,4	117
H TL	Fichte/Kiefer 3:1, Teillast	0,0006	n.u.	68,1	97,9
SCI VL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1 Vollast	0,086	n.u.	187	28,5
SCI TL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1 Teillast	0,127	n.u.	175	515
CKB VL	CKB-Holz/Fichte 1/3, Vollast	0,008	n.u.	162	743
CKB TL	CKB-Holz/Fichte 1/3, Teillast	0,031	n.u.	51,1	330

n.u. nicht untersucht

Tabelle 5.7: Gesamt-PAK-Gehalte in Rauchgasen und Aschen der 65 kW-Anlage;

Kurzbez.	Material	Rauchgas	Vorofen- asche	Brennraum- asche	Flugasche
	Vorofensystem, 65 kW	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
H VL	Fichte/Kiefer 3:1, Vollast	2,72	285	1.340	8.240
H ML	Fichte/Kiefer 3:1, Mittellast	2,32	374	2.730	12.720
H TL	Fichte/Kiefer 3:1, Teillast	19,7	n.u.	3.750	19.110
SCI VL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1 Vollast	5,03	n.u.	4.720	2.690
SCI TL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1 Teillast	3,84	n.u.	4.410	16.120
CKB VL	CKB-Holz/Fichte 1/3, Vollast	6,42	n.u.	466	7.770
CKB TL	CKB-Holz/Fichte 1/3, Teillast	41,7	n.u.	3.470	40.210

n.u. nicht untersucht

5.2.1 Rauchgase

Analog zu den Versuchen an der 250 kW-Unterschubfeuerung betrug das Probenahmevolumen je Versuch etwa 12 Nm³. Die auf dem XAD-2 adsorbierten PAK und PCDD/F-Gehalte wurden bestimmt. Außerdem wurden vom WKI die Konzentrationen an O₂, CO₂, CO, NO_x, HCl und Gesamtkohlenstoff kontinuierlich aufgezeichnet und der Gesamtstaubgehalt bestimmt (Meßdaten siehe Tabelle B.2 im Anhang). An vier Stellen des Ofens wurden die Rauchgastemperaturen gemessen und sind in Abbildung 5.17 dargestellt (siehe auch Abbildung 4.2 und Tabelle B.3 im Anhang).

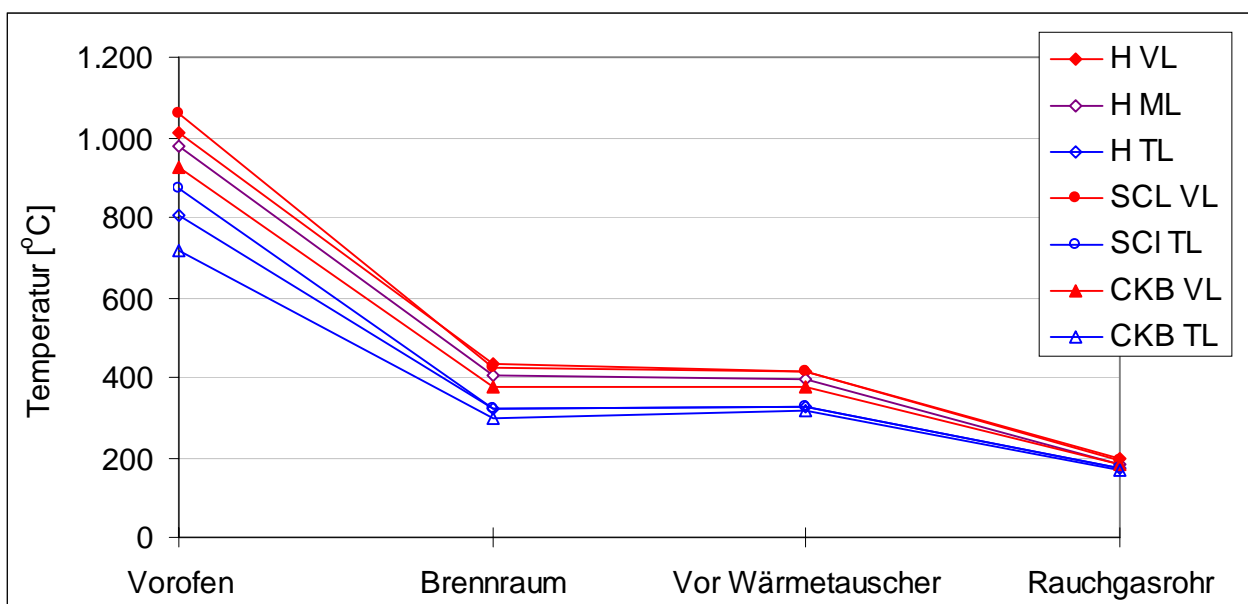


Abbildung 5.17: Rauchgastemperaturen bei Verbrennungsversuchen an der 65 kW-Anlage.

Die Temperaturen im Vorofen lagen in einem Bereich zwischen 718 und 1.060 °C. Dabei lagen die Temperaturen im Vollastbetrieb ca. 200 °C über denen mit dem gleichen Brennmaterial im Teillastbetrieb erreichten. Im Brennraum wurden Temperaturen zwischen 300 und 436 °C gemessen, vor dem Wärmetauscher lagen die Temperaturen noch näher beieinander (319-414 °C). Im Rauchgasrohr lagen die Temperaturen schließlich zwischen 167 und 199 °C.

Wie aus Abbildung 5.17 ersichtlich wird, bedeuteten höhere Temperaturen im Vorofen in den meisten Fällen auch höhere Temperaturen im Rauchgasrohr, allerdings waren dort die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Versuchen gering.

Um für PAK und PCDD/F-Konzentrationen im Rauchgas besser mit Literaturdaten zu vergleichen, wurden die gemessenen Werte analog den Versuchen an der 250 kW-Unterschubfeuerung auf einen Sauerstoffgehalt von 13 Vol.% umgerechnet (nach 1. BImSchV) und in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: O₂, PCDD/F und PAK-Gehalte im Rauchgas der 65 kW-Anlage; gemessene und auf 13 Vol.% O₂ normierte Konzentrationen (nach TA Luft).

Kurzbe- zeichn.	Material/Ofengeometrie	O ₂ [Vol.%]	PCDD/F [ng I-TEQ/Nm ³]		PAK [µg/Nm ³]	
			gemessen	normiert auf 13% O ₂	gemessen	normiert auf 13% O ₂
	Vorofensystem, 65 kW					
H VL	Fichte, Vollast	12,9	0,0003	0,0003	2,72	2,69
H ML	Fichte, Mittellast	13,2	0,012	0,0123	2,32	2,38
H TL	Fichte, Teillast	14,6	0,0006	0,0008	19,7	24,6
SCI VL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1, Vollast	9,4	0,086	0,059	5,02	3,46
SCI TL	Spanpl., Sulfat/Chlorid 3:1, Teillast	15,1	0,127	0,172	3,84	5,21
CKB VL	CKB-Holz/Fichte 1:3, Vollast	11,7	0,008	0,007	6,42	5,52
CKB TL	CKB-Holz/Fichte 1:3, Teillast	14,9	0,031	0,041	41,7	54,7

Durch die sehr unterschiedlichen Restsauerstoffgehalte kommt es zu Verschiebungen, was besonders an den PAK-Konzentrationen in den Rauchgasen der Spanplatten-Verbrennungen deutlich wird. Bei Betrachtung der tatsächlich gemessenen Werte wurden im Teillastbetrieb weniger PAK emittiert als im Vollastbetrieb. Bei Normierung auf 13 % O₂ ist es umgekehrt. Noch signifikanter wird der Unterschied bei Betrachtung der NO_x-Konzentrationen. Die tatsächlich gemessenen Werte bei Teillast waren

durchweg niedriger als bei Vollast, da bei Versuchen unter Teillast die Temperaturen im Vorofen deutlich niedriger lagen als im Vollastbetrieb, und hohe Ausbrandtemperaturen die NO_x -Bildung fördern (Marutzky, Schriever 1988).

5.2.2 Aschen

Die Aschen der 65 kW-Anlage des WKI wurden als drei unterschiedliche Fraktionen gewonnen: Vorofenasche, Brennraumasche und Flugasche. Die **Vorofenasche** war aufgrund der hohen Temperaturen in diesem Bereich stark mineralisiert, von der Farbe her grau und enthielt nur geringe Konzentrationen an PAK und PCDD/F. Sie entsprach damit der Brennraumasche der 250 kW-Anlage in Silixen. Diese Asche wurde nur bei den ersten beiden Versuchen mit unbehandeltem Fichten-/Kiefernholz untersucht. Die **Brennraumasche** war sehr inhomogen, da sie sowohl feine Rußpartikel als auch große, holzkohleartige Stücke enthielt. Die Farbe nach Zerkleinerung und Homogenisierung war dunkelgrau. Die **Flugasche** war optisch die homogenste und dunkelste der Aschen. Die PAK- und PCDD/F-Gehalte dieser Asche waren bei den meisten der Verbrennungsversuche am höchsten.

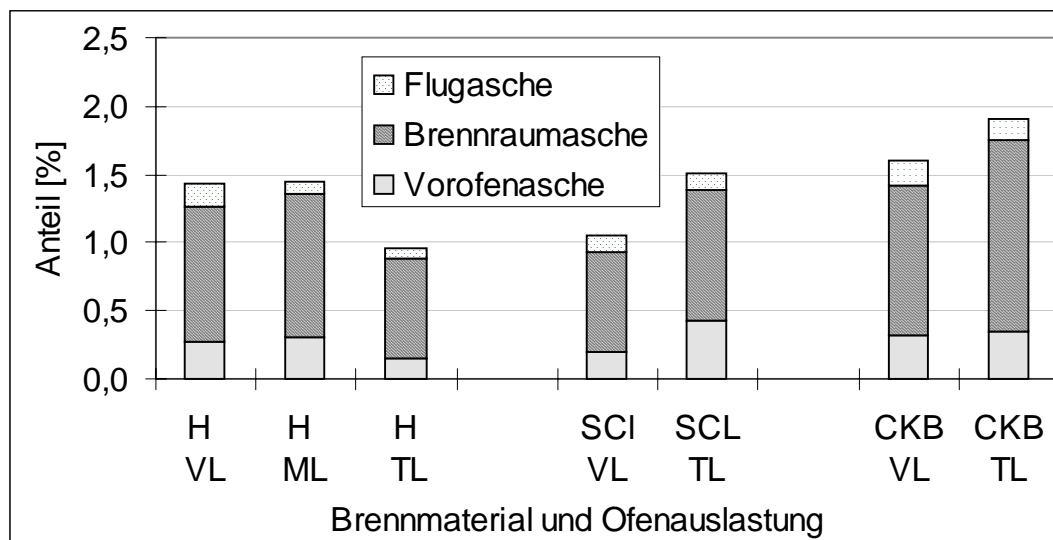


Abbildung 5.18: Ascheanteile bezogen auf eingesetzte Brennstoffmenge und Verteilung auf die einzelnen Ofenbereiche (65 kW-Anlage).

Die durchschnittliche Verteilung der Aschen im Ofen war bei allen sieben Verbrennungsversuchen mit ca. 20 % Vorofenasche, ca. 71 % Brennraumasche und ca. 9 % Flugasche vergleichsweise einheitlich. In Abbildung 5.18 ist die Verteilung der einzelnen Aschefraktionen bezogen auf die eingesetzte Brennstoffmenge dargestellt

Berechnet auf die eingesetzte Brennstoffmenge entstanden ca. 1-2 % Asche. Bei den Verbrennungen von chloridgehärteter Spanplatte und CKB-behandeltem Holz bildete sich im Teillastbetrieb prozentual mehr Asche als im Vollastbetrieb, was auf einen ungenügenden Ausbrand schließen läßt. Bei der Verbrennung von unbehandeltem Fichtenholz war dies nicht der Fall. Die Absolutmengen an Asche waren natürlich ebenso wie die eingesetzten Brennstoffmengen im Vollastbetrieb höher als im Teillastbetrieb (siehe Tabelle B.1 im Anhang). Beim Vergleich der verschiedenen Holzarten fällt der Ascheanteil bei der Verbrennung des Fichtenholzes, behandelt oder unbehandelt (1,0-1,9 %), im Vergleich zu den Verbrennungen an der 250 kW Unterschubfeuerung (0,7-1,1 %) hoch aus.

5.2.3 Auswirkungen von Vollast- und Teillastbetrieb auf die Schadstoffgehalte in den Rauchgasen und Aschen der 65 kW-Anlage

In Abbildung 5.19 sind die Ergebnisse der Rauchgasanalysen für PCDD/F als I-TEQ, PAK, CO und NO_x-Konzentrationen normiert auf 13 Vol.% O₂, zusammengestellt. Es wird ersichtlich, daß eine geringere Auslastung der Anlage einen Anstieg der Emissionen in den Rauchgasen bewirkte. Dabei lagen die PCDD/F-Konzentrationen in den Rauchgasen der ammoniumchloridgehärteten Spanplatte verglichen mit den anderen Brennmaterialien erwartungsgemäß am höchsten (0,086 und 0,127 ng I-TEQ/Nm³).

Bei der Verbrennung von unbehandeltem Fichten-/Kiefernholz lagen die PCDD/F-Konzentrationen nahe an der Nachweisgrenze, nur im Mittellastbetrieb waren sie etwas erhöht. Für das CKB-behandelte Fichtenholz wurden höhere Dioxin-Konzentrationen gefunden als für das nicht behandelte Holz, aber der Kupfergehalt im Brennstoff zeigte für die Rauchgase keine nennenswerten Auswirkungen als Katalysator.

Für die PAK-Gehalte der Rauchgase ergab sich ein anderes Bild. Dort wurden die höchsten Konzentrationen bei der Verbrennung von CKB-behandeltem Holz im Teillastbetrieb (54,7 µg/Nm³) gefunden. Bei allen drei Brennstoffen lag die Konzentration für PAK im Teillastbetrieb höher als im Vollastbetrieb, wobei bei der Spanplattenverbrennung der geringste Gehalt an PAK nachgewiesen wurden (5,21 µg/Nm³).

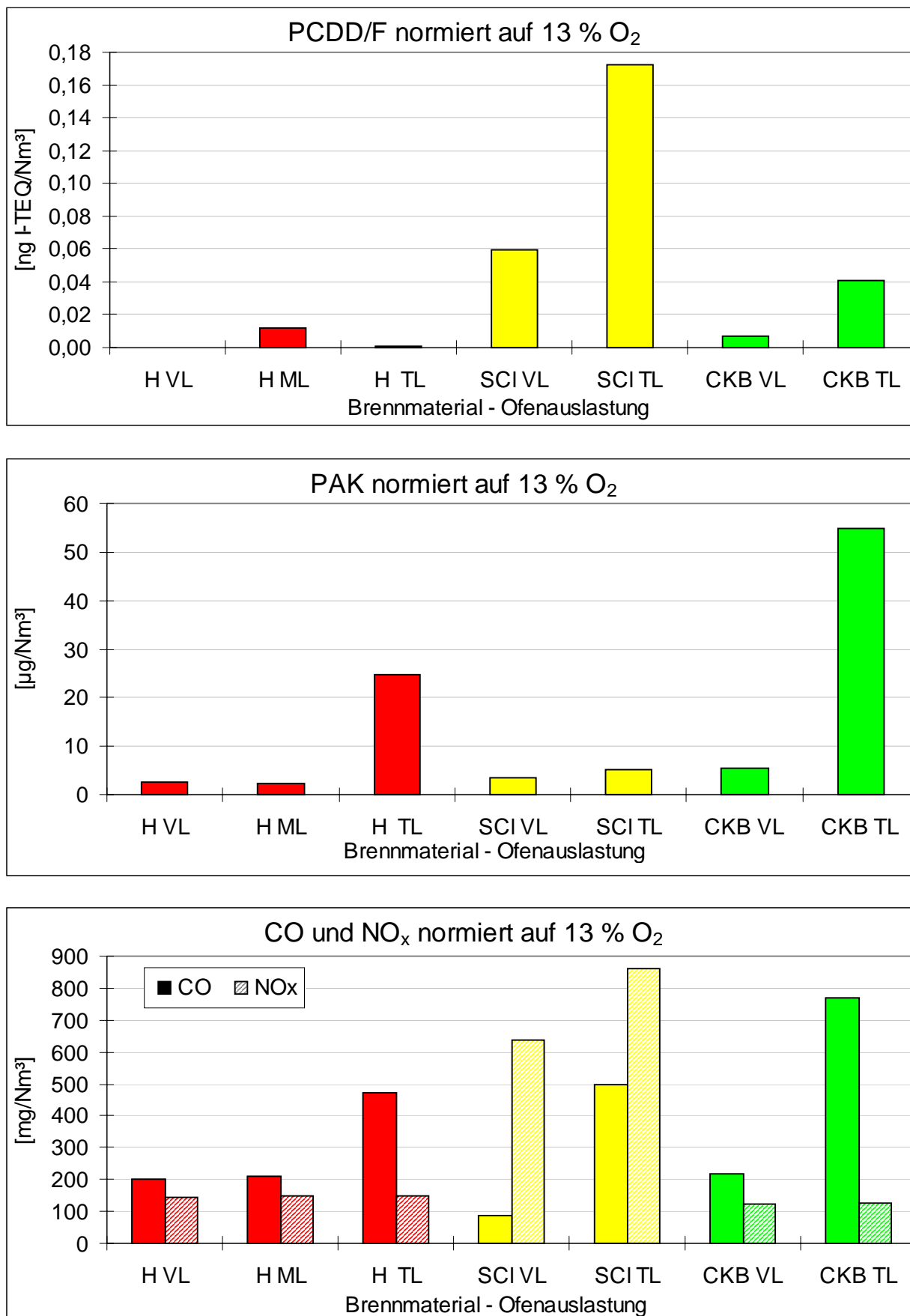


Abbildung 5.19: Ergebnisse der Rauchgasanalysen der 65 kW-Anlage;
oben: PCDD/F als I-TEQ, mitte: PAK, unten: CO (linke Balken) und
NO_x (rechte Balken). VL: Vollast, ML: Mittellast, TL: Teillast.

Dasselbe galt auch für die Emissionen an CO, die aufgrund der wesentlich niedrigeren Temperaturen im Vorofen im Teillastbetrieb deutlich höher lagen. Läßt man die Spanplatten heraus, ergibt sich eine Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und der Konzentration an CO in den Rauchgasen (Abbildung 5.20).

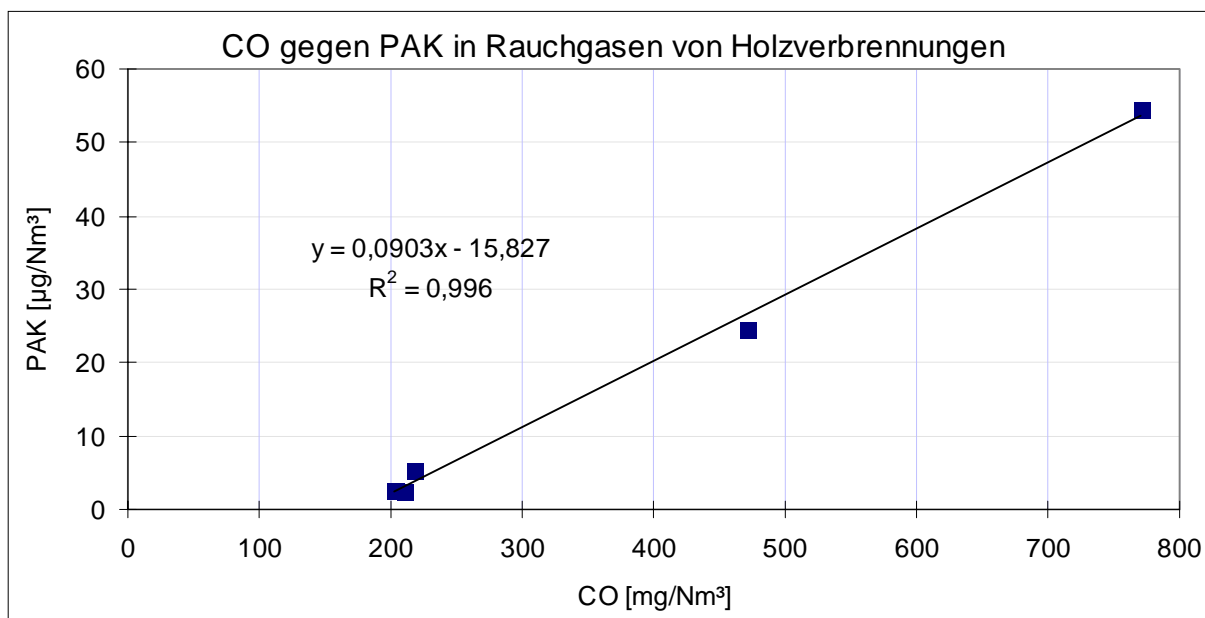


Abbildung 5.20: Korrelation zwischen CO- und PAK-Konzentration in Rauchgasen der Verbrennung von unbehandeltem und CKB-behandeltem Holz unter Voll- und Teillastbetrieb an der 65 kW-Anlage

Die NO_x -Konzentrationen lagen bei der Verbrennung von Spanplatte durch den stickstoffhaltigen Härter und das harnstoffharzhaltige Bindemittel deutlich höher als bei der Verbrennung von Fichtenholz. Im Fall von Fichtenholz konnte kein signifikanter Unterschied zwischen unbehandelt und CKB-behandelt festgestellt werden.

Der Anstieg der NO_x -Konzentrationen im Teillastbetrieb erscheint zunächst verwunderlich, da niedrigere Temperaturen in Vorofen und Brennraum zu einem Absinken der NO_x -Bildung führen sollten. Schaut man sich statt der auf 13 Vol.% O_2 normierten Werte die tatsächlich gemessenen an, so wird dieses bestätigt.

Der Vergleich der gemessenen Dioxinmissionen mit früher veröffentlichten Daten von derselben Anlage (Strecker, Marutzky 1994) zeigte, daß bei den früheren Messungen die PCDD/F-Konzentrationen im Vollastbetrieb höher lagen als die hier gefundenen, obwohl die CO-Emissionen geringer waren (Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Literaturvergleich der Emissionswerte bei der Verbrennung von Holz, Spanplatte und CKB-behandeltem Holz in der 65 kW-Anlage bezogen auf 13 Vol.% O₂ (aus Strecker, Marutzky, 1994)

Brennstoff	CO [mg/Nm ³]		NO _x [mg/Nm ³]		PCDD/F [ng I-TEQ/Nm ³]	
	Literatur	aktuell	Literatur	aktuell	Literatur	aktuell
Fichtenholz	118	203 ¹	101	143 ¹	0,012	0,0003 ¹
Fichtenholz	151	210 ²	133	147 ²	0,013	0,0123 ²
Spanplatte ³	104	88 ¹	559	640 ¹	0,186	0,059 ¹
CKB-Holz	71	218 ¹	120	126 ¹	0,045	0,007 ¹

¹ Vollast; ² Mittellast; ³ chloridgehärtet;

Bei der Verbrennung von Buchenholzscheiten an einer gleichdimensionierten Anlage konnten Bröker et al. (1992) PCDD/F-Konzentrationen zwischen 0,022 und 0,087 ng I-TEQ/Nm³, normiert auf 13 Vol.% O₂, nachweisen.

In Abbildung 5.21 sind die Ergebnisse der Ascheanalysen der 65 kW-Anlage dargestellt. Die Konzentrationen in den Brennraumaschen waren im allgemeinen deutlich niedriger als in den Flugaschen. Eine Ausnahme bildete die Verbrennung von chloridgehärteter Spanplatte im Vollastbetrieb, da dort die Konzentrationen von PAK und PCDD/F in den Brennraumaschen höher waren als in den Flugaschen und vergleichbar mit den gefundenen Gehalten bei der Verbrennung im Teillastbetrieb.

Bei der Verbrennung von Fichtenholz wurden um so mehr PAK in den Aschen gefunden, je geringer die Auslastung der Anlage war. Dieses traf auch auf die Aschen des CKB-behandelten Holzes zu, bei den Spanplattenaschen konnte dies nur in den Flugaschen beobachtet werden.

Die Auswirkungen der Betriebsweise auf die PCDD/F-Bildung war in den Aschen nicht so eindeutig. Während bei der Verbrennung von Fichtenholz die PCDD/F-Konzentrationen in den Flugaschen in vergleichbarer Höhe lagen, wurden in der Brennraumasche unter Vollastbetrieb keine PCDD/F nachgewiesen. Mit abnehmender Leistung stieg die Konzentration der PCDD/F an. Bei der Verbrennung von CKB-behandeltem Holz war der Trend gegenläufig. Mit abnehmender Leistung wurden weniger PCDD/F gebildet. Lediglich in den Spanplatten-Flugaschen wurden deutlich mehr Dioxine und Furane gefunden, wenn die Anlage nicht im Vollastbetrieb gefahren wurde.

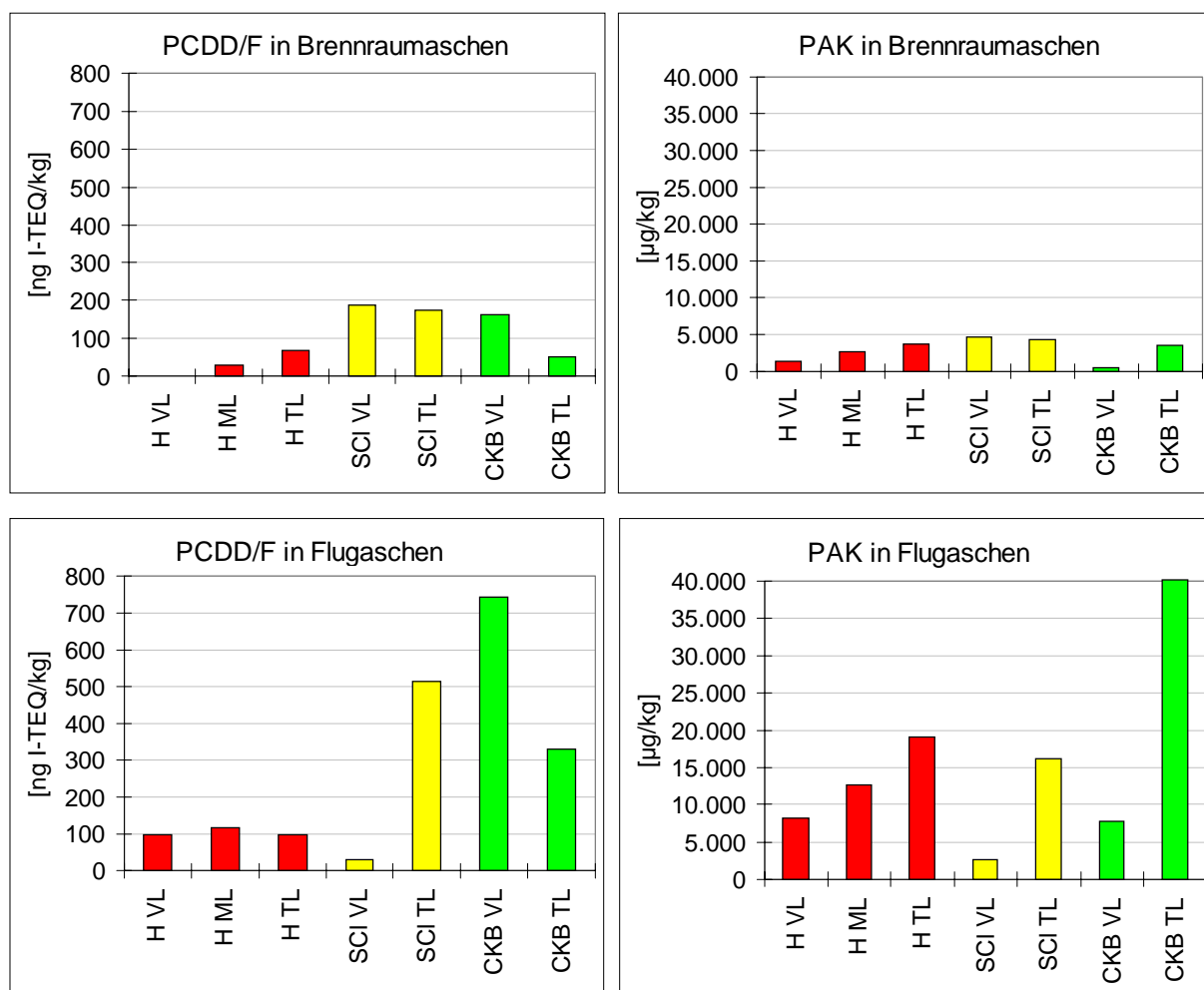


Abbildung 5.21: Ergebnisse der Ascheanalysen aller Versuche an der 65 kW-Anlage. Links: PCDD/F als I-TEQ in Brennraumaschen (oben) und Flugaschen (unten). Rechts: Gesamt-PAK in Brennraumaschen (oben) und Flugaschen (unten)

Die Auswirkungen der Betriebsweise auf die gasförmigen Schadstoffemissionen wurden in früheren Untersuchungen bereits beschrieben (Marutzky 1992, Baumbach, Angerer 1993, Zuberbühler et al. 1996) und durch die vorliegende Untersuchung bestätigt. Der Wirkungsgrad ist um so höher, je näher die Anlage dem Nennlastbetrieb kommt, und somit werden auch die Ausbrandbedingungen verbessert. Die niedrigen Temperaturen im Schwachlastbetrieb reichen für eine vollständige Verbrennung oft nicht aus, was zu einem Anstieg von Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen führt.

5.2.4 PCDD/F und PAK-Profile in Rauchgasen und Aschen der 65 kW-Anlage

Da die Zusammensetzung der PAK und PCDD/F in den Rauchgasen und Aschen der kleinen Verbrennungsanlage weitestgehend mit denen der 250 kW-Unterschubfeuerung übereinstimmte, sei hier nur auf die Unterschiede eingegangen.

In Abbildung 5.22 ist die prozentuale Verteilung der individuellen 2,3,7,8-Kongeneren auf die der Gesamtsumme der 2,3,7,8-PCDD/F-Kongeneren aufgetragen. Dabei wurden die Rauchgase der Verbrennung von unbehandeltem Holz nur im Teillastbetrieb dargestellt, da bei den anderen Versuchen nur vereinzelte Kongenere nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich mit den PCDD/F in den Rauchgasen der 250 kW-Anlage waren die Anteile an höherchlorierten Dioxinen und Furanen größer und bei allen Versuchen war das OCDF die Hauptkomponente. Bei den Spanplatten-Verbrennungen konnte das 1,2,3,7,8-PeCDD nachgewiesen werden, ansonsten wurden nur HpCDD und OCDD oberhalb der Nachweisgrenze gefunden. Verglichen mit Literaturdaten ergab sich eine Kongenerenverteilungen wie sie im Reingas von Kraftwerken oder Deponiegasmotoren gefunden wurde (Luthard, Schulte 2000a).

In den Aschen stimmte das PCDD/F-Profil mit dem überein, das in den Aschen der 250 kW-Anlage beobachtet wurde (siehe auch Abbildung 5.11).

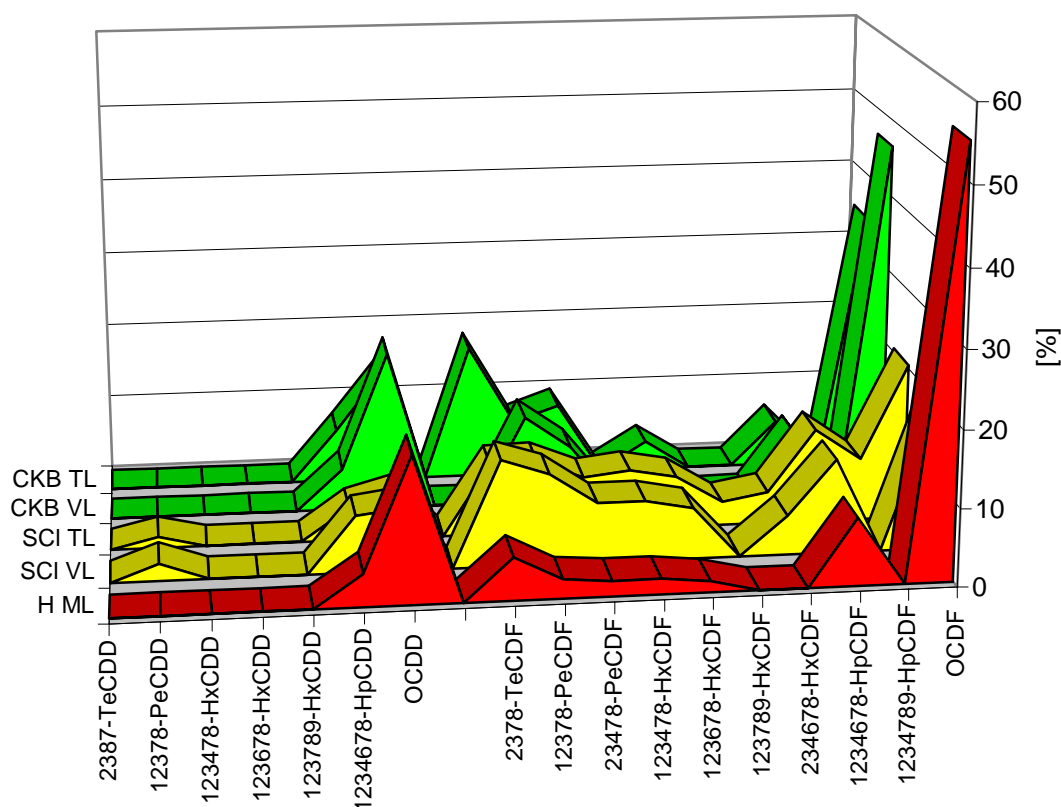


Abbildung 5.22: Prozentualer Anteil der chemischen Konzentration der einzelnen Kongenere an der Summe aller 2,3,7,8-Kongenere in Rauchgasen der 65 kW-Anlage

Die PAK-Profile in den Rauchgasen beider Anlagen waren übereinstimmend, Differenzen traten in den Aschen auf (Abbildung 5.23). Das gefundene Muster ähnelte dem der Rauchgase der 250 kW-Anlage, wo überwiegend niederkondensierte Ringsysteme gebildet wurden. Der Anteil an Acenaphtylen und Phenanthren war bei der 65 kW-Anlage höher, dafür konnten von den Fünfring-PAK lediglich Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen (als Summe) in nennenswerten Konzentrationen nachgewiesen werden.

Unterschiede zwischen den Brennmaterialien konnten auch bei dieser Anlage nicht festgestellt werden. Es traten geringe Verschiebungen des Profils vom Vollast- zum Teillastbetrieb in Richtung höherkondensierter PAK auf, allerdings wurden diese nur bei unbehandeltem Holz (Abnahme des Phenanthrenanteils, Zunahme des Pyrenanteils) und bei der Spanplatte beobachtet (Abnahme des Phenanthrenanteils, Zunahme von Fluoranthen, Chrysen und Benzo-[b+k]-fluoranthen).

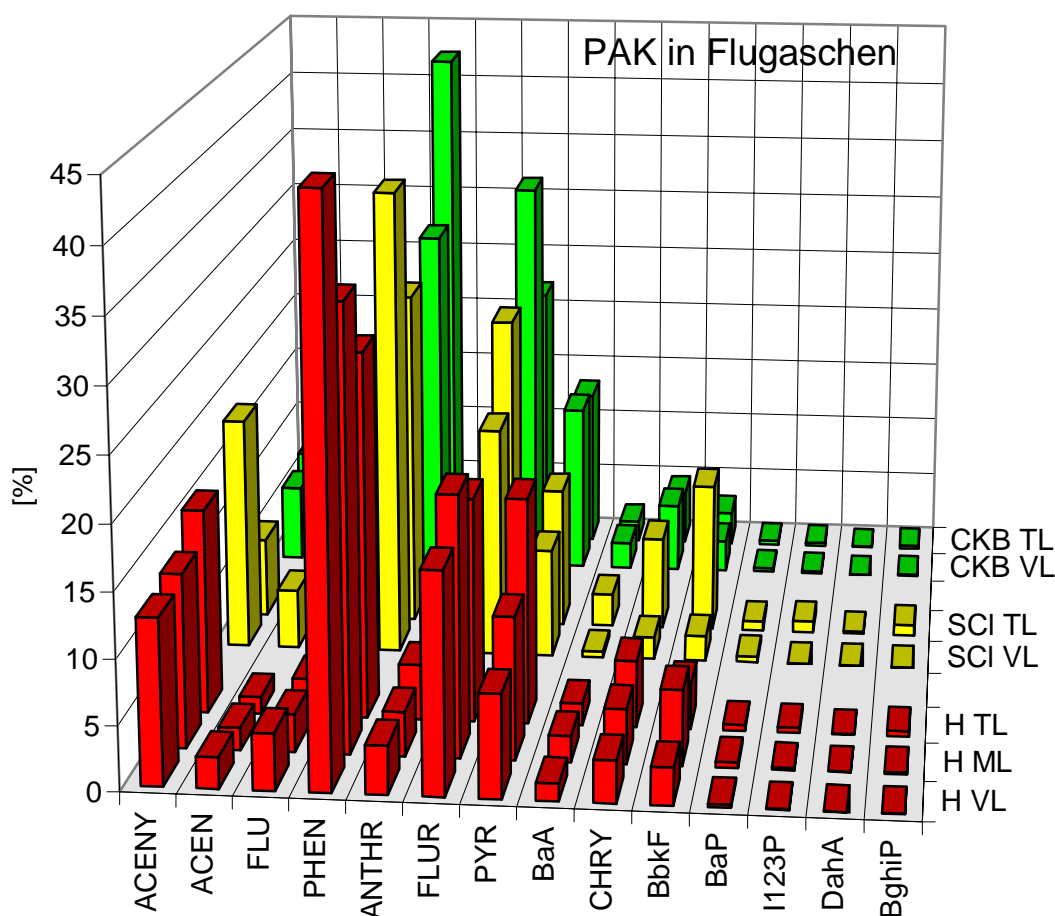


Abbildung 5.23: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Summe der 15 PAK (ohne Naphthalin) in den Flugaschen der 65 kW-Anlage.

5.2.5 Vergleich 250 kW-Unterschubfeuerung mit 65 kW-Vorofensystem

Im Vergleich beider Kleinfeuerungsanlagen emittierte das 65 kW-Vorofensystem höhere Konzentrationen an CO und NO_x als die 250 kW-Unterschubfeuerung, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	CO [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]
250 kW-Unterschubfeuerung	30-134	88-479
65 kW-Vorofensystem	88-771	123-860

Somit stimmten die gefundenen Ergebnisse mit den Ausführungen von Baumbach und Angerer (1993) überein, wonach mit zunehmender Anlagengröße die CO-Emissionen geringer werden. Begründet wurde dies dort mit höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten in größeren Anlagen und natürlich mit den gesetzlichen Auflagen, aufgrund derer mehr Maßnahmen zur Verminderung von Emissionen getroffen werden.

Die Ergebnisse für die Konzentrationen von PCDD/F und PAK in Rauchgasen und Aschen bestätigten dagegen diese Aussagen nicht. Die Aschen und Rauchgasen der 65 kW-Anlage waren tendenziell geringer belastet als die der 250 kW-Unterschubfeuerung. Dieses traf noch nach Umrechnung der Emissionskonzentrationen in energiespezifische Konzentrationen¹ zu, wie die nachfolgende Tabelle bestätigt:

Tabelle 5.10: Konzentrationsbereiche von PCDD/F und PAK in Rauchgasen beider Anlagen (alle Versuche).

	PCDD/F		PAK	
	[ng I-TEQ/m ³]	[ng I-TEQ/MJ]	[µg/m ³]	[µg/MJ]
250 kW-Unterschubfeuerung	0,094-1,48	0,05-0,57	3,6-117	1,7-61
65 kW-Vorofensystem	0,0003-0,17	0,0002-0,15	2,4-55	1,5-45

In den Aschen der 250 kW-Anlage wurden für die PCDD/F Konzentrationen bis 5.020 ng I-TEQ/kg gefunden. Die Maximalkonzentration in den Aschen des 65 kW-Vorofensystems lag bei 740 ng I-TEQ/kg und war damit fast um ein 10faches niedriger. Bei den PAK war der Unterschied noch größer und betrug maximal 341.000 µg/kg in den Aschen der Unterschubfeuerung und 40.200 µg/kg in den

¹ Angenommene Heizleistung des Holzes: 18,5 MJ/kg

Aschen des Vorofensystems. Eine Begründung für diese Tatsache dürfte die Konstruktion der 65 kW-Anlage sein. Im Vorofen findet bei hoher Temperatur eine wirkungsvolle Zerstörung der Matrix des Brennmateri als statt, was zu geringer Neubildung von PAK und PCDD/F führt. Anschließend kühlen die Brenngase jedoch im verhältnismäßig großen Brennraum zu schnell ab, so daß eine vollständige Umsetzung des CO zum CO₂ verhindert wird.

5.2.6 Ergebnisse der Siebanalysen

Von den drei Aschen, die bei der Verbrennung von chlorid-/sulfatgehärteter (1:3) Spanplatte unter Vollast am 65 kW-Ofen anfielen, wurden Siebfraktionierungen durchgeführt. Zunächst wurden Siebanalysen mit den Durchmessern 20, 32, 63, 90, 125, 200, 315 und 500 µm durchgeführt. Die in Abbildung 5.24 dargestellte Partikelgrößenverteilung als Summenverteilung Q3 bei der Flugasche zeigte mit der in der Literatur gefundenen Verteilung für Filterstäube aus der Abfallverbrennung gute Übereinstimmung (Birnbaum et al. 1996).

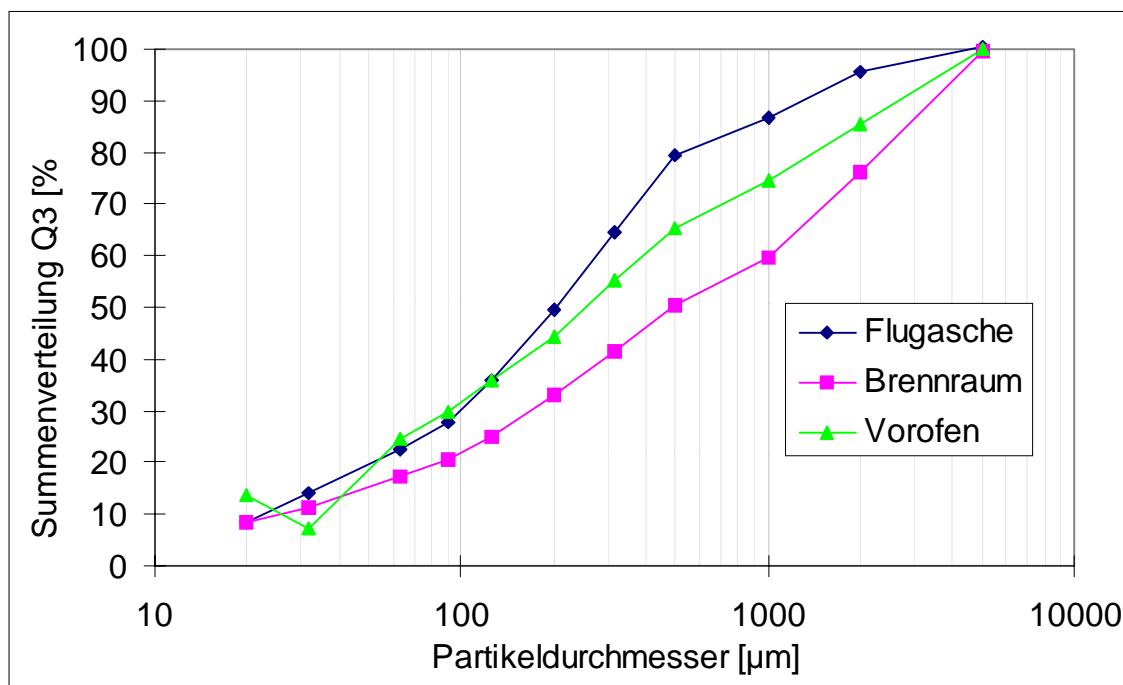


Abbildung 5.24: Partikelgrößenverteilung von Vorofen-, Brennraum- und Flugasche, dargestellt als Summenverteilung Q3.

Zur Diskussion der Größenverteilung wurde in Abbildung 5.25 eine Darstellungsweise für die Partikelgrößenverteilung gewählt, bei der jeweils der prozentuale Anteil einer Siebfraction gegen die Partikelgröße aufgetragen wurde.

Die **Vorofenasche** als am stärksten mineralisierte Asche hatte ein Maximum der Korngrößenverteilung in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ ein weiteres in der Fraktion $> 2 \text{ mm}$ (Abbildung 5.25). Bei den großen Teilchen handelte es sich um holzkohleartige Stückchen, die vermutlich zu Beginn in den Schacht zum Aschekasten gefallen sind und mit nachfolgend anfallender Asche bedeckt wurden, so daß keine weitere Verbrennung stattfinden konnte.

Bei der **Brennraumasche** dominierten Partikel größer als 1 mm . Bei diesen holzkohleartigen Teilchen handelte es sich um unvollständig inkohlte Holzstückchen, die aus dem Vorofen wahrscheinlich direkt unter den Rost im Brennraum gefallen waren.

Das Maximum der Korngrößenverteilung bei der **Flugasche** lag bei Teilchen zwischen 125 und $500 \mu\text{m}$. Größere Partikel waren nur wenig vorhanden, daher erschien diese Asche optisch am homogensten.

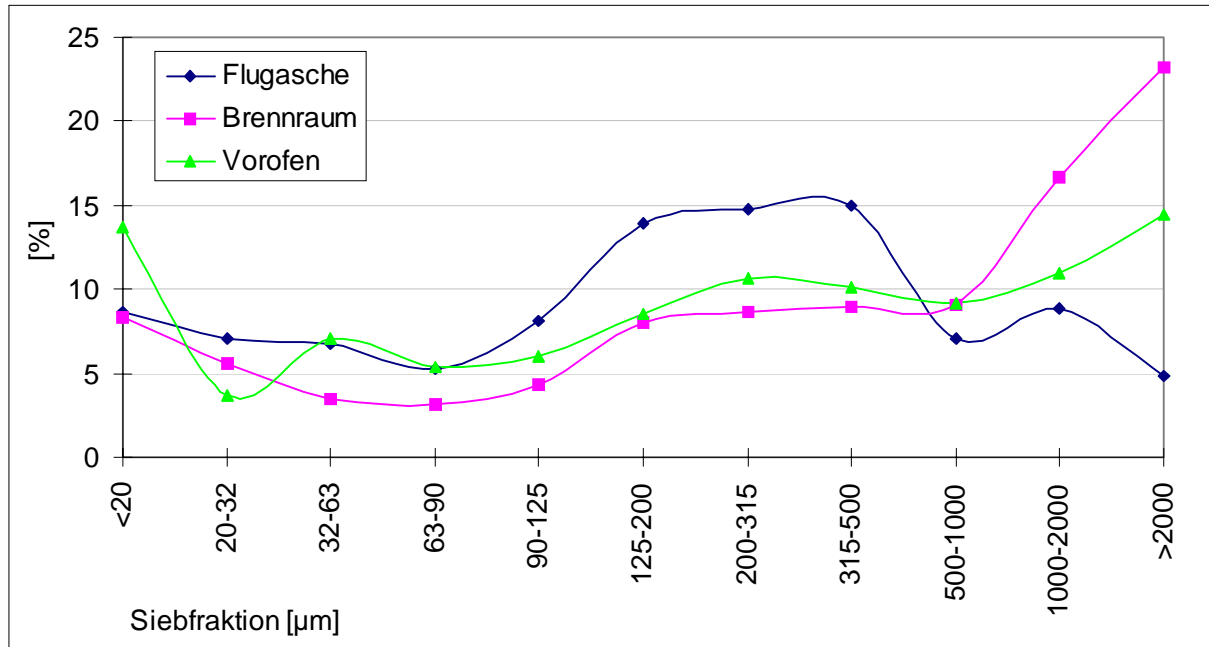


Abbildung 5.25: prozentualer Anteil der Partikelgrößenfraktionen von Spanplattenaschen.

Die Fraktionierung erfolgte mit den Korndurchmessern 20 , 63 , 125 , 250 und $500 \mu\text{m}$.

TOC und PAK

Von den Aschefractionen $< 20 \mu\text{m}$, $20-63 \mu\text{m}$, $63-125 \mu\text{m}$, $125-250 \mu\text{m}$ und $250-500 \mu\text{m}$ wurde der TOC bestimmt. Für die Bestimmung der PAK-Gehalte wurde die Fraktion $125-250 \mu\text{m}$ nicht verwendet.

Die **Vorofenasche** wies mit 1,2-3 % den geringsten TOC auf, der über die verschiedenen Partikelgrößen weitgehend konstant blieb. Auch die PAK-Konzentrationen waren am niedrigsten, stiegen wie auch bei den übrigen Aschen mit abnehmender Partikelgröße an. Die Konzentrationen an Makroelementen waren hoch, was darauf hinweist, daß diese Asche gut ausgebrannt und mineralisiert war.

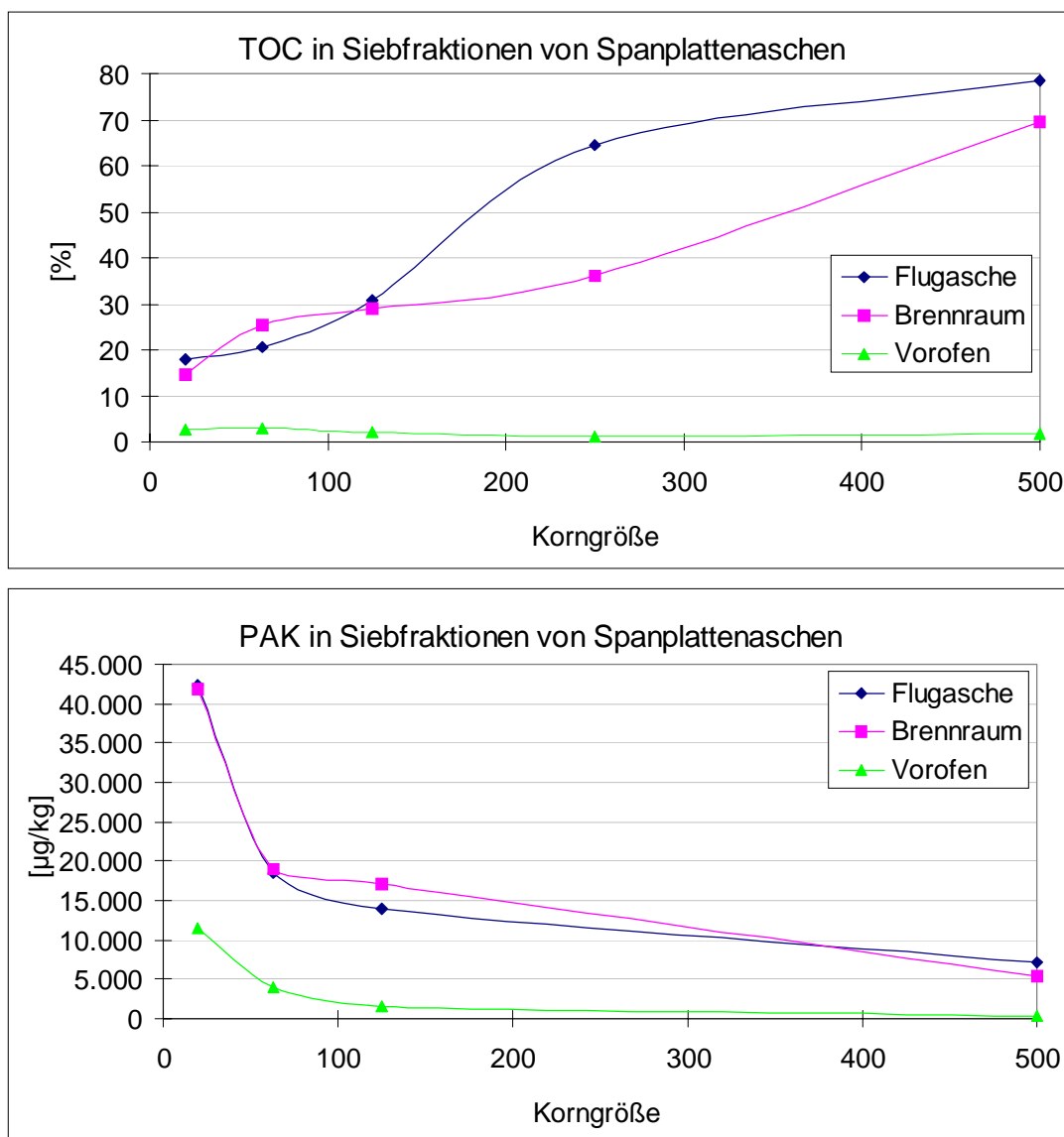


Abbildung 5.26: Korngrößenabhängige Verteilung von TOC und Gesamt-PAK in Spanplattenaschen

Brennraumasche und **Flugasche** zeigten eine ähnliche Zusammensetzung. Die größten Unterschiede gab es beim TOC, der in der Flugasche (Fraktion $120-250 \mu\text{m}$)

um Faktor zwei höher lag als in der Brennraumasche. Auch in diesen Aschen nahm die PAK-Konzentration mit steigender Partikelgröße ab, ein Zeichen dafür, daß die größeren Teilchen überwiegend aus unvollständig verbranntem Holz bestanden. Der in den großen Partikeln sehr hohe TOC, der nahe am Kohlenstoffgehalt von Holzkohle lag, bestätigte dieses (Vergleich Tabelle 2.1).

PAK-Profile

In Abbildung 5.27 sind die PAK-Profile ohne Naphthalin der jeweils kleinsten und größten untersuchten Siebfraktion der drei Aschen dargestellt. Bei den Partikeln $<20\ \mu\text{m}$ hatte Phenanthren in allen drei Aschen den größten Anteil der PAK. Acenaphthen, Fluoranthren und Pyren lagen in ähnlicher Größenordnung. Auf der Flugasche konnten auch fünf- und sechskernige PAK nachgewiesen werden.

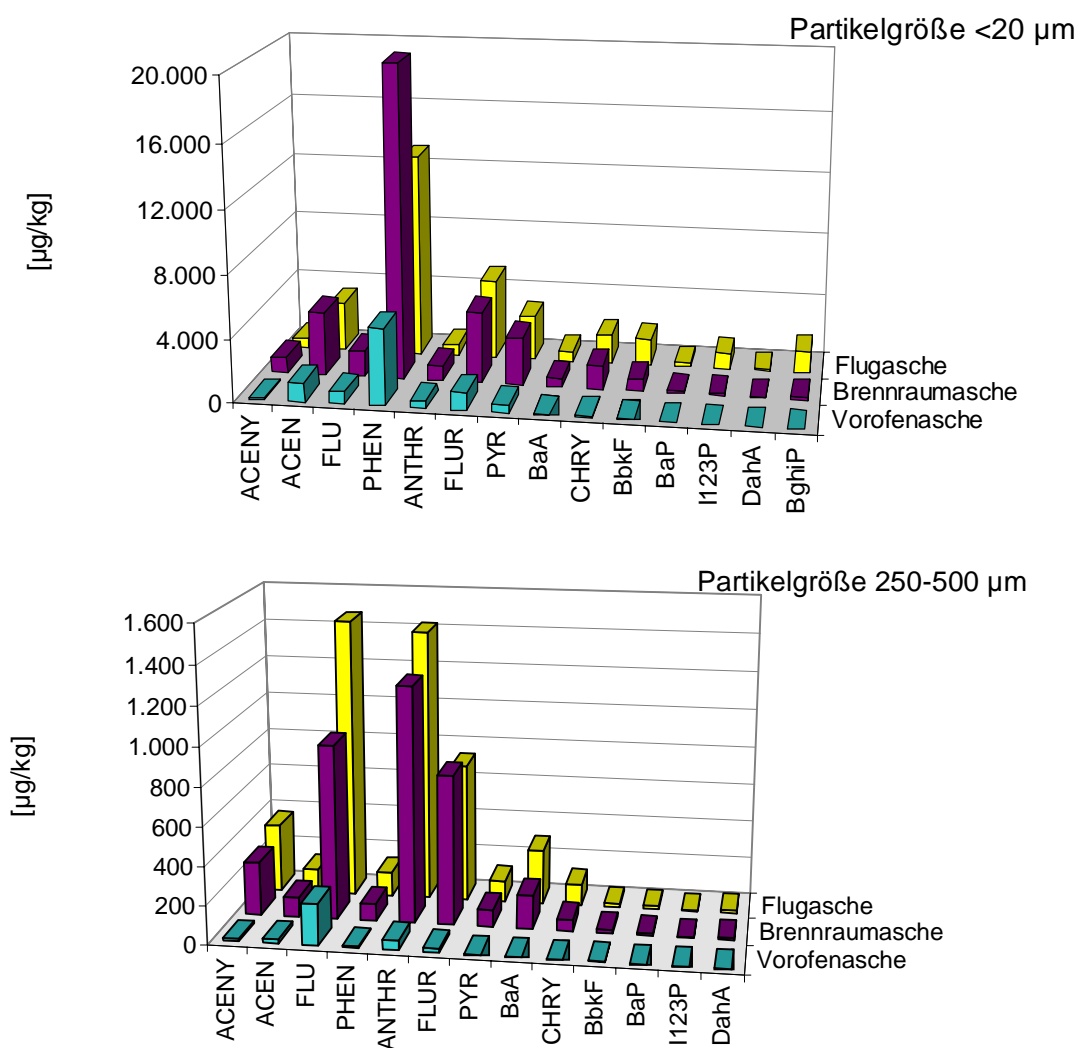


Abbildung 5.27: PAK-Profile (ohne Naphthalin) in zwei Siebfraktionen der drei Aschen

Die PAK-Verteilung auf den größeren Partikel war gleichmäßiger. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten der beiden Fraktionen. Die Konzentrationen auf den größeren Partikeln waren um eine Größenordnung geringer als auf den Partikeln $<20\ \mu\text{m}$. In Brennraum- und Flugasche wurde Acenaphtylen in gleicher Größenordnung gefunden wie Acenaphten. Fünf- und Sechsringsysteme konnten nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Die Verteilung von Phenanthren, Fluoranthren und Pyren in den einzelnen Siebfraktionen von Vorofen- und Flugasche gibt Abbildung 5.28 wieder. Die Konzentration von Phenanthren nahm mit kleiner werdendem Partikelradius exponentiell zu, die Gehalte von Fluoranthren und Pyren waren ebenfalls ansteigend, aber in geringerem Ausmaß. Dieses Phänomen hat wahrscheinlich seinen Grund in der höheren Flüchtigkeit des Phenanthrens, das bevorzugt auf den kleineren Partikeln kondensiert.

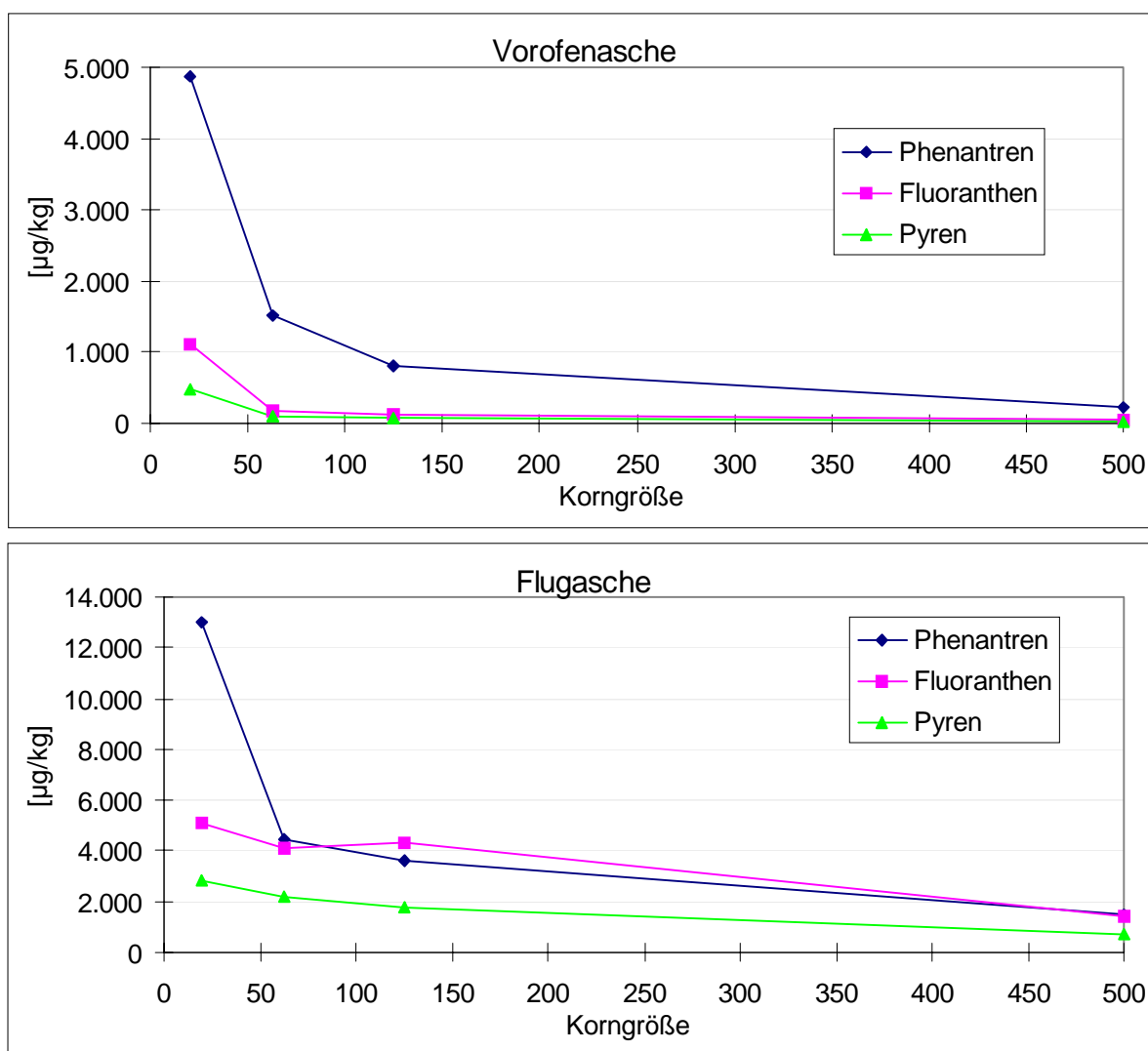


Abbildung 5.28: Verteilung von Phenanthren, Fluoranthren und Pyren in den Siebfraktionen von Vorofen- und Flugasche.

Wey et al. (1998) fanden dagegen bei der Adsorption von PAH auf Flugaschen keinen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Adsorptionsfähigkeit von PAH. Sie postulierten dagegen einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Chrom in der Flugasche und der Fähigkeit PAH zu adsorbieren bzw. die Bildung zu katalysieren. Hierauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Elementgehalte

Von den Fraktionen $< 20 \mu\text{m}$, $20\text{-}63 \mu\text{m}$, $63\text{-}125 \mu\text{m}$, $125\text{-}250 \mu\text{m}$ und $250\text{-}500 \mu\text{m}$ wurden die Elementgehalte bestimmt.

In den Abbildungen 5.29 und 5.30 sind die Konzentrationen von Makro- und Spurenelementen der drei untersuchten Aschen gegen die Partikelgröße aufgetragen. Unter den Makroelementen wurden Ca, Fe, K, Mg, Mn, und Na zusammengefaßt, die im g/kg-Bereich in den Aschen nachgewiesen wurden. Diese Elemente sind wichtige Bestandteile des Holzes. Eisen kann zusätzlich aus der Verbrennungsanlage herrühren, da immer eine gewisse Menge an Rost gebildet und bei der Ascheentnahme von den Wänden gekratzt wird. Als Spurenelemente wurden Arsen, Bor, Chrom, Kupfer und Zink untersucht. Bor fehlt in den Abbildungen, da es nicht in allen Proben bestimmt wurde. Die genauen Konzentrationen sind in den Tabellen B.18 bis B.20 im Anhang enthalten.

Vergleicht man zunächst die Verteilung der Konzentrationen der Makroelemente in der Vorofenasche mit denen in Brennraum- und Flugasche, so fällt auf, daß in Übereinstimmung mit dem TOC die Konzentrationen mit zunehmendem Partikelradius mehr oder weniger gleichbleibend waren.

Die Makroelemente wiesen in allen Aschen z.T. ein Maximum in der Fraktion $63\text{-}125 \mu\text{m}$ bzw. $125\text{-}250 \mu\text{m}$ auf. Dieser Trend wurde bereits von Stuart und Kosson (1994) für die in der Erdkruste häufigsten Elemente in den Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen beobachtet. Elemente mit Siedepunkten oberhalb der Temperaturen in der Verbrennungskammer bilden die Matrix des Partikelkerns und ihre Konzentrationen sind relativ unabhängig von der Partikelgröße (Ontiveros et al. 1989). Die leichte Abnahme in den Konzentrationen mit zunehmendem Partikelradius in Brennraum- und Flugasche gingen mit der Zunahme des TOC in diesen Aschen einher. Die größeren Teilchen waren nicht vollständig verbrannt und mineralisiert, so daß die Elementgehalte geringer waren.

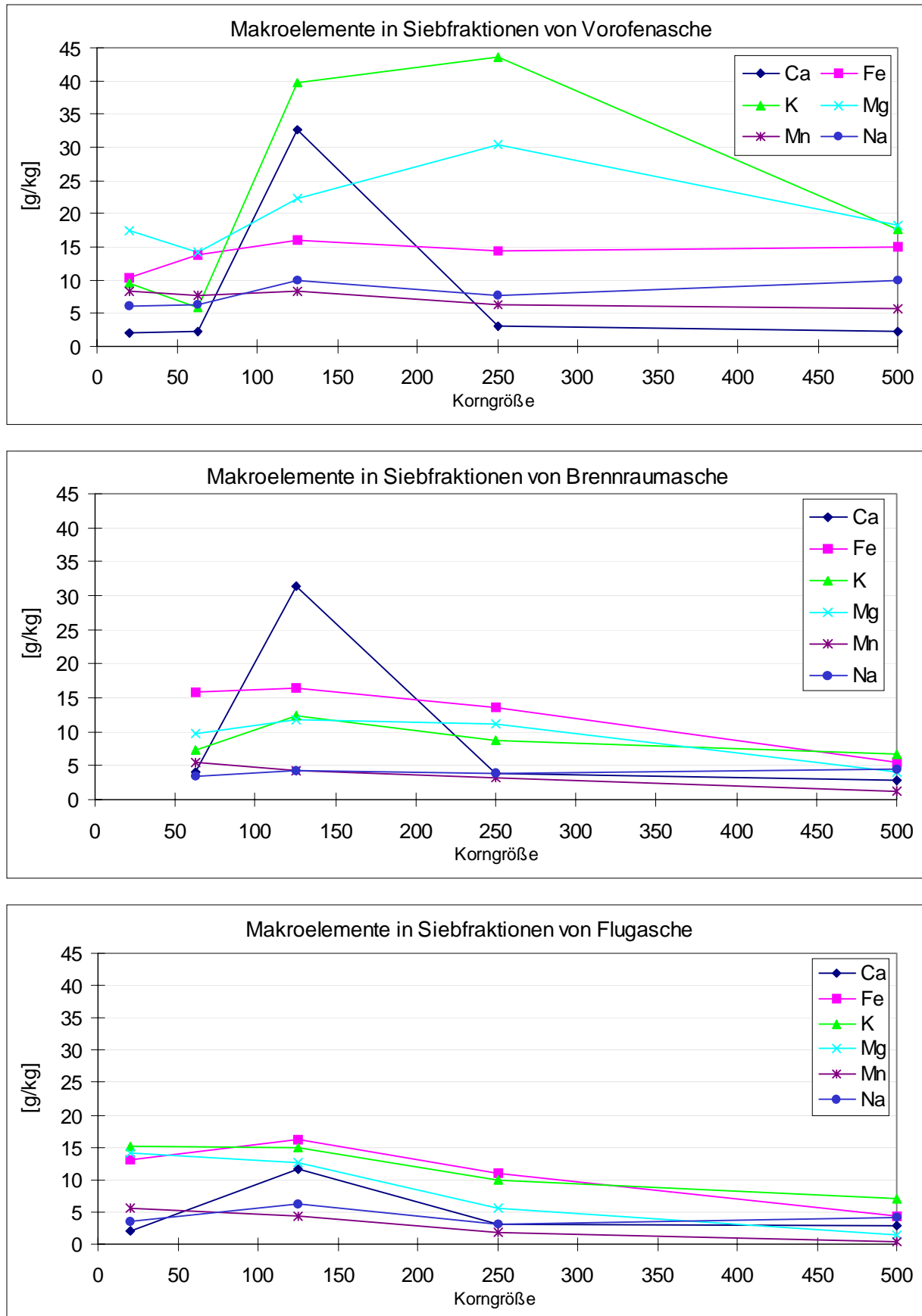


Abbildung 5.29: Korngrößenabhängige Verteilung von Makroelementen in Spanplattenaschen, 65 kW-Anlage in [g/kg].

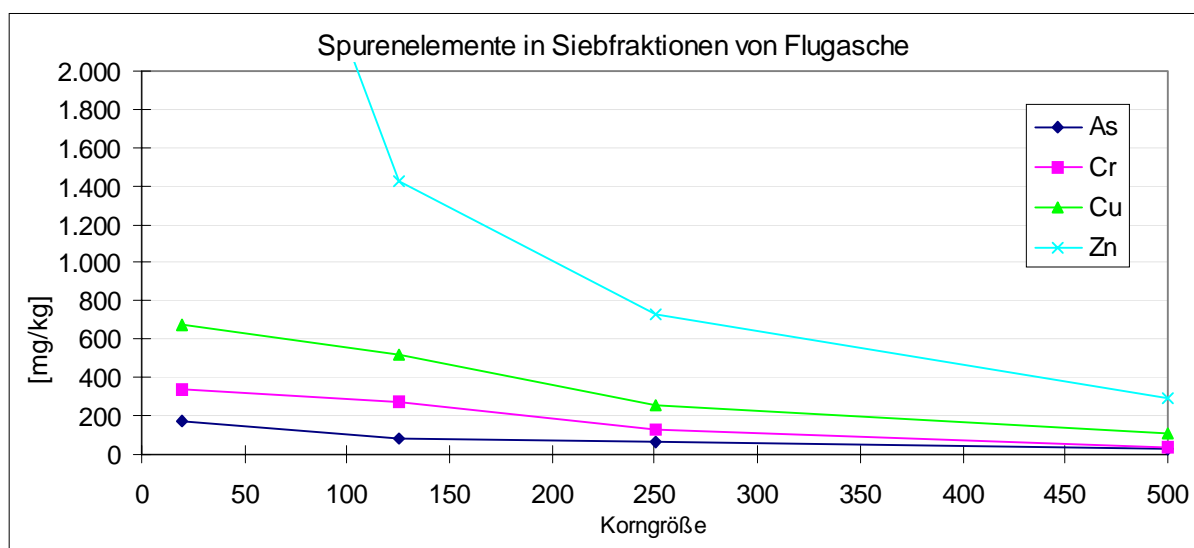
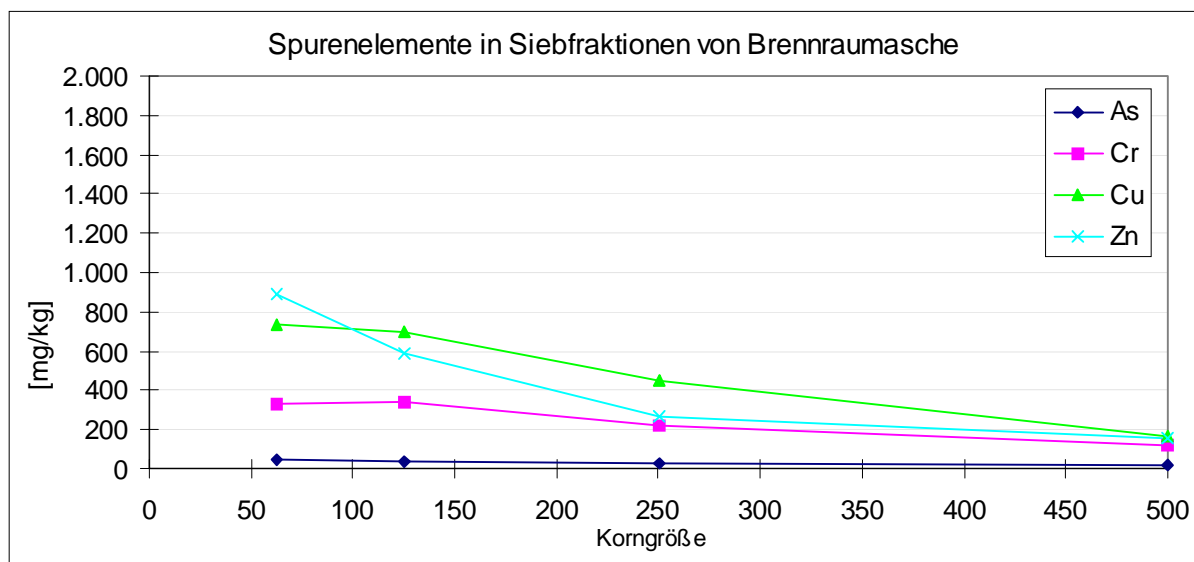
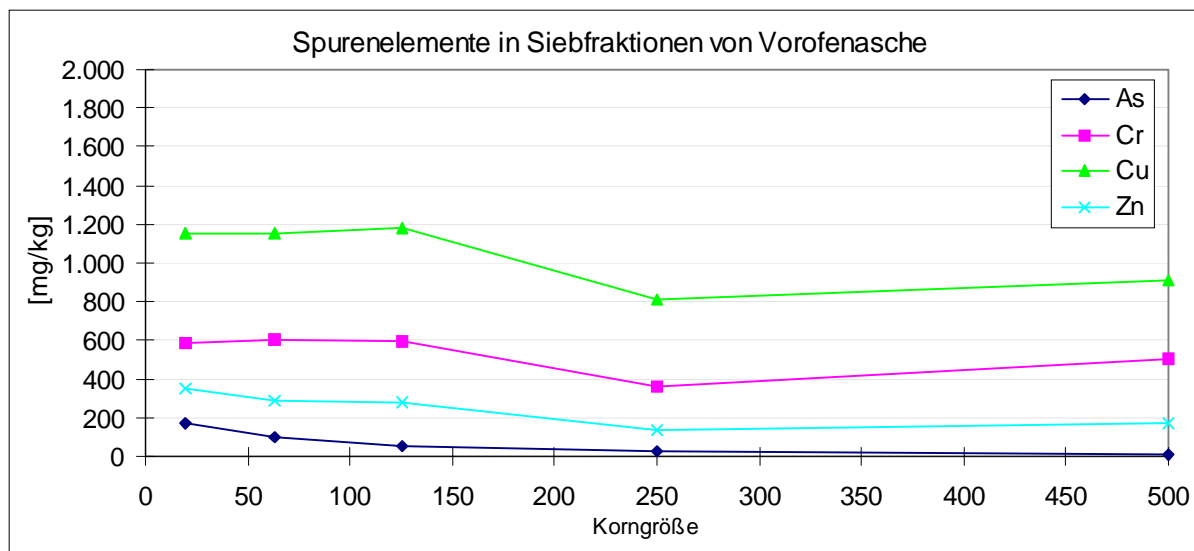


Abbildung 5.30: Partikelgrößenabhängige Verteilung von Spurenelementen in Spanplattenaschen, 65 kW-Anlage. (Zn in Flugasche <20 µm: 4.450 mg/kg)

Bei den Spurenelementen wurde in Brennraum- und Flugaschen eine Zunahme der Konzentration mit abnehmender Partikelgröße beobachtet. Die Kurven für die schwerer flüchtigen Elemente Kupfer und Chrom verliefen flacher, während für Zink die Konzentration auf den Partikeln mit abnehmendem Radius exponentiell anstieg. Diese Beobachtungen bestätigen die von Stuart und Kosson (1994) veröffentlichten Ergebnisse. Leichterflüchtige Elemente werden in der Hauptsache durch Volatilisation und Kondensation auf der Partikeloberfläche angereichert. Kleinere Partikel haben eine größere spezifische Oberfläche und kühlen zudem schneller mit dem Rauchgas ab, so daß auf diesen Partikeln bevorzugt volatile Elemente kondensieren.

Für die leichterflüchtigen PAK dürfte das gleiche gelten, auch bei Phenanthren wurde ein exponentieller Anstieg der Konzentration mit abnehmendem Partikelradius beobachtet, während der Anstieg für die schwererflüchtigen Verbindungen Fluoranthren und Pyren flacher verlief. Die Zunahme der PAK auf den kleineren Partikeln beruhte möglicherweise auch auf der steigenden Konzentration von katalytisch wirksamem Chrom und Kupfer auf diesen Partikeln, kann aber nicht ausschließlich davon abhängen, da auf der Vorofenasche mehr Chrom und Kupfer gefunden wurde als auf der Flugasche, die Konzentrationen der PAK dort aber höher liegen.

Die unterschiedliche Flüchtigkeit der Elemente machte sich auch beim Vergleich der Aschen untereinander bemerkbar. Während in der Vorofenasche das leichterflüchtige Zink in geringeren Konzentrationen nachgewiesen wurde als Chrom und Kupfer, nahmen die Konzentrationen auf Brennraum- und Flugaschen zu, während die Gehalte an Chrom und Kupfer sanken.

Die Arsenkonzentrationen waren in Vorofen- und Flugasche ungefähr gleich und nahmen mit steigender Partikelgröße ab. Verwunderlich war, daß bei dem sehr flüchtigen Arsen die Zunahme mit abnehmendem Partikelradius nicht ebenso überproportional verlief, wie bei Zink, sondern eher in einer flachen Kurve, wie sie bei Chrom und Kupfer beobachtet wurde. Von den untersuchten Spurenelementen hatte es die geringste Konzentration.

Die Konzentrationen der übrigen Elemente lagen ebenfalls in Bereichen, die in der Literatur für Holzaschen gefunden wurden. Die Literaturangaben sind in Tabelle 5.11 wiedergegeben. Die Schwankungsbreite der Elementgehalte war durchweg sehr hoch

und die hohen Werte für Eisen in Rost- und Flugasche wurden durch Mitverbrennung von Eisenteilen im Altholz erklärt.

Tabelle 5.11: Literaturwerte zu Elementgehalten von Holzaschen (ausgewählte Rost- und Flugasche aus Pohlandt, Marutzky 1993; Wärmetauscheraschen (sechs Holzaschen aus Someshwar 1996)

	Rostasche	Wärmetauscherasche	Flugasche
Ca [g/kg]	215-295	73,5-331	284-389
Fe [g/kg]	69-160	3,3-21,0	8,0-100
K [g/kg]	24,6-91,8	16,6-41,7	29,2-63,0
Mg [g/kg]	24,2-34,2	7,1-22,4	23,4-39,3
Mn [g/kg]	11,8-29,7	3,3-12,7	9,2-16,8
Na [g/kg]	6,1-18,0	1,5-5,4	13,6-21,6
As [mg/kg]	n.n.-10,3	3,0-63,6	n.n.
B [mg/kg]	136-793	8,1-290	119-535
Cr [mg/kg]	173-331	36,4-130	28-581
Cu [mg/kg]	342-1.590	3,4-210	82-2.050
Zn [mg/kg]	360-3.810	63-2.200	154-1.610

5.3 Verbrennungsversuche am Laborofen

Zum Zweck des „down-scalings“ wurden Versuche an dem Laborofen des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik durchgeführt (siehe Abbildung 4.3). In dem Ofen können im Quarzschiffchen 0,5-1 g Brenngut verbrannt werden. Sollen die Mengen erhöht werden, muß man mehrmals hintereinander verbrennen.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden viermal nacheinander 0,75 g Brenngut bei einer Ofentemperatur von 700 °C eingesetzt. Da die „Beschickung“ des Ofens somit nicht kontinuierlich war, konnten sich keine konstanten Verbrennungsbedingungen einstellen, wie das bei den Anlagen im technischen Maßstab der Fall war. Es konnten keine weiteren Rauchgasparameter gemessen werden, so daß keine Vergleiche mit gebildetem CO oder NO_x gezogen werden können. Die auf Adsorberharz (XAD-2) adsorbierten Rauchgasbestandteile wurden gemeinsam mit den in der Apparatur abgelagerten Rußpartikeln auf ihren Gehalt an PCDD/F und PAK untersucht, d.h. Asche und Rauchgas wurden nicht getrennt analysiert. Als Brenngut wurde unbehandeltes Fichtenholz und chlorid-/sulfatgehärtete Spanplatte (1:3) eingesetzt.

Die Zündung des Brandgutes wurde nach 3 bis 7 Sekunden nach Einbringen des Schiffchens in die Ofenmitte beobachtet. Nach 39 bis 49 Sekunden erlosch die Flamme, nach insgesamt 5 min waren aber noch glühende Spänereste zu beobachten. Die Rauchentwicklung konnte nach ca. 10 Sekunden beobachtet werden, der Rauch war weiß bis gelblich. Die Temperatur im Verbrennungsrohr lag bei 700 °C, im Glaswollepfropfen bei 335 bzw. 370 °C, anschließend erfolgte eine schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur. Der Glaswollepfropfen sollte den Wärmetauscherbereich großer Anlagen simulieren, wo auf anhaftenden Rauchgaspartikeln im Temperaturbereich der De novo-Synthese Reaktionen ablaufen können.

Bei der Verbrennung von Fichtenholz konnten keine PCDD/F nachgewiesen werden, dafür waren die eingesetzten Brennstoffmengen aufgrund des geringen Chlorgehalts in dem Fichtenholz (79 mg/kg) zu gering.

Bei der Spanplattenverbrennung (512 mg Cl/kg) wurden geringe Mengen an PCDD/F gebildet. Der berechnete I-TEQ betrug 171 ng/kg eingesetztem Brennstoff. In Abbildung 5.31 ist die prozentuale Kongenerenverteilung aufgetragen.

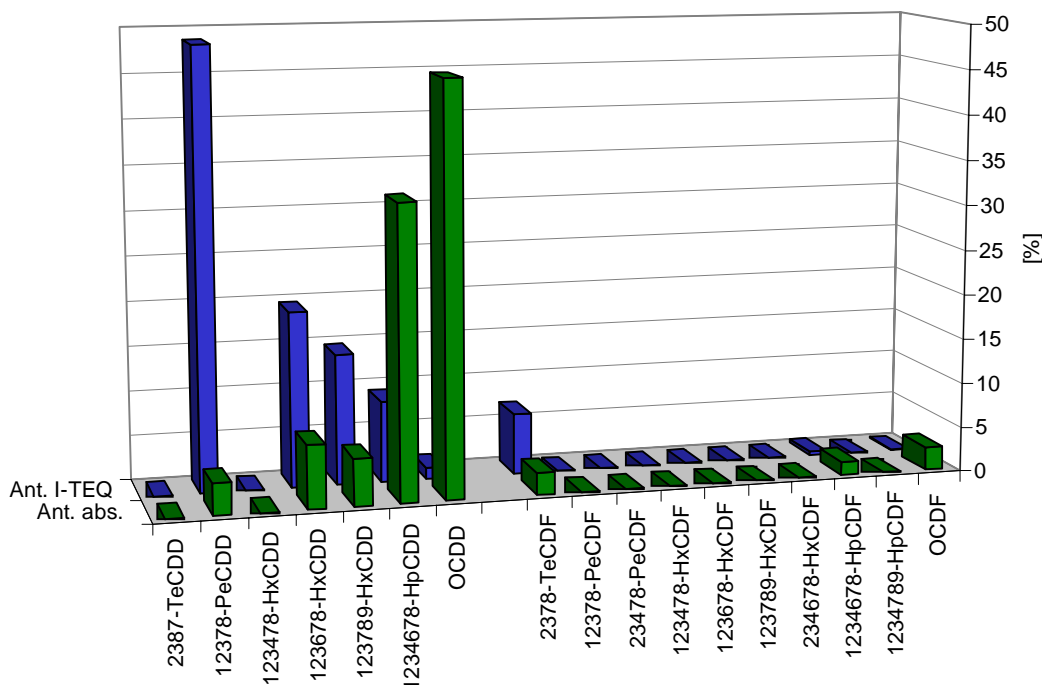


Abbildung 5.31: Kongenerenverteilung der PCDD/F bei der Verbrennung von chlorid-gehärteter Spanplatte in der Laborverbrennungsapparatur. Grün: Prozentualer Anteil der chemischen Konzentration eines Kongeners an der Summe der 2,3,7,8-Kongener; blau: Prozentualer Beitrag eines Kongeners am I-TEQ.

Die bei den 2,3,7,8-PCDD/F gefundenen Hauptkomponenten waren HpCDD und OCDD. Furane spielten eine untergeordnete Rolle und lagen zumeist unterhalb der Nachweisgrenze. Im Vergleich zu den anderen Anlagen und den in der Literatur gefundenen Kongenerenverteilungen wurde hier nicht das verbrennungstypische PCDD/F-Muster gefunden, bei dem die Furane überwiegen. Den Hauptanteil am I-TEQ hatte mit fast 50 % das 1,2,3,7,8-PeCDD, während bei den großen Feuerungsanlagen das 2,3,4,7,8-PeCDF in den Aschen mit 25-44 % den größten Anteil am I-TEQ hatte.

Die in der Probe gefundene Homologensummenverteilung wies ebenfalls Unterschiede zu den technischen Anlagen auf (Abbildung 5.32). Bei den Dioxinen wurden mit steigendem Chlorierungsgrad höhere Konzentrationen nachgewiesen mit einem Maximum bei HpCDD. Eine ähnliche Homologenverteilung der Dioxine wurde von Oehme (1995) für die Filterasche einer 850 kW-Anlage bei Verbrennung von Abfallhölzern beschrieben mit einem Verhältnis von Furanen zu Dioxinen von 1,1.

Die Konzentrationen der Furane nahmen in der vorliegenden Arbeit mit dem Chlorierungsgrad ab und das Verhältnis Furane/Dioxine lag bei 0,4.

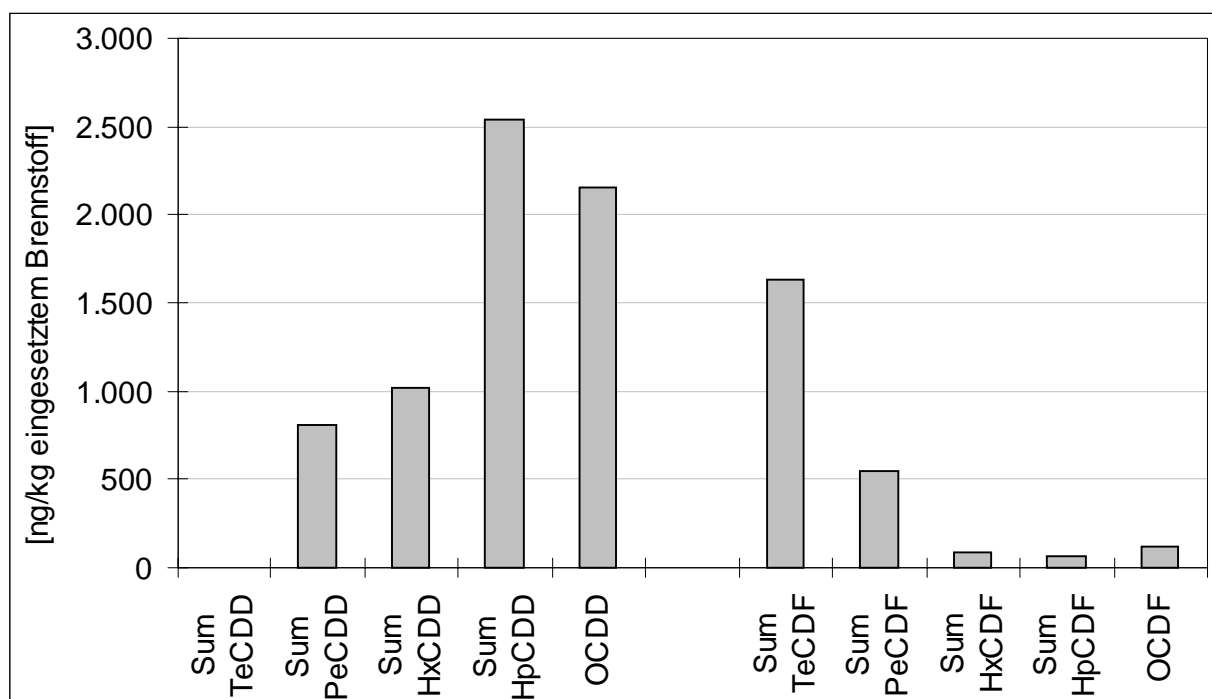


Abbildung 5.32: Homologenverteilung bei der Verbrennung von chlorid-/sulfat-gehärteter Spanplatte in der Laborverbrennungsapparatur.

Die PAK-Konzentrationen zeigten unabhängig vom Brandgut eine weitgehende Übereinstimmung (Abbildung 5.33). Es wurden überwiegend 2 bis 4-kernige PAK nachgewiesen. Die Verteilung war ähnlich derer in den Rauchgasen der 250 kW-Anlage. Die gefundenen Spezies waren „verbrennungstypisch“, wie sie auch bei den anderen Anlagen gefunden und in der Literatur berichtet wurden. Die Konzentrationen der PAK waren hoch, da während der Verbrennungsphase das Sauerstoffangebot für die Brennstoffmenge wahrscheinlich nicht ausreichend für einen vollständigen Ausbrand war. Unter Sauerstoffmangel entstehen mehr thermische Spaltprodukte, d.h. carbonoiden Fragmente, die zu aromatischen Verbindungen reagieren können. Dieser Prozeß scheint bei höheren Temperaturen ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) weitgehend unabhängig von der Art des Brennstoffes zu sein.

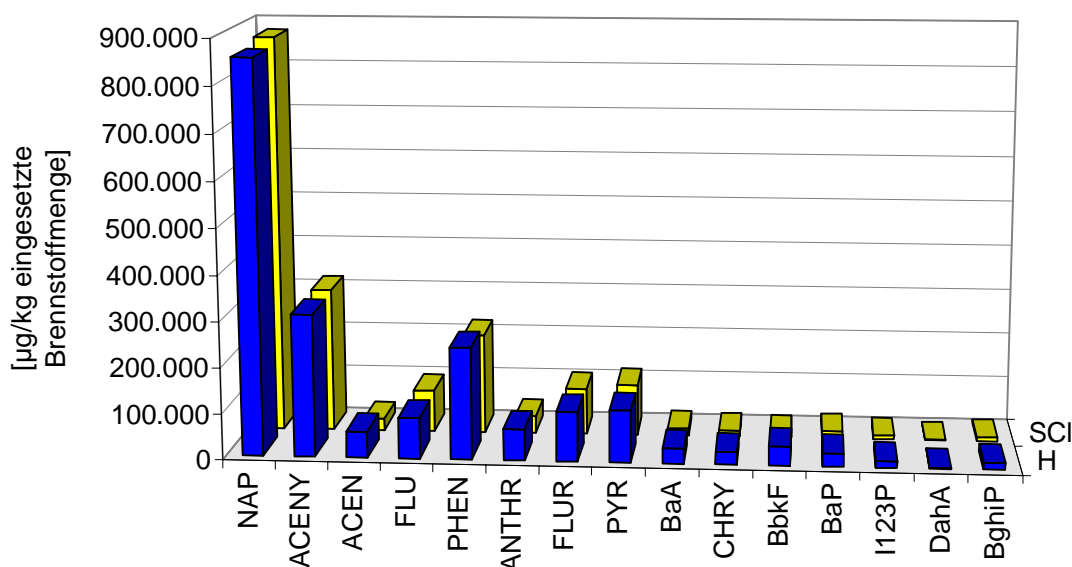


Abbildung 5.33: PAK-Profil der Verbrennungen von Fichtenholz (H) und chloridgehärterter Spanplatte (SCI) in der Laborverbrennungsapparatur

Die Ergebnisse der Laborverbrennungen zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Laborofen von den technischen Anlagen naturgemäß am stärksten unterscheidet. Dies liegt in erster Linie an der diskontinuierlichen Verbrennungsführung. Daher können quantitative Verfahrensoptimierungen mit dieser Anlage nicht vorgenommen werden. Eine vergleichende qualitative Abschätzung der Dioxin-/Furanbildungspotentiale unterschiedlicher Brennstoffe erscheint jedoch offensichtlich möglich und sollte vor größeren technischen Versuchen auch durchgeführt werden, um die technischen Anlagen und die Umwelt durch den Einsatz von ungeeigneten, weil PCDD/F-produzierenden, Brennstoffen nicht zu kontaminieren.

6 Zusammenfassung

Die thermische Verwertung von Resthölzern wurde an zwei Kleinfeuerungsanlagen, die der 1. BImSchV unterliegen, untersucht. An einer gewerblichen Unterschubfeuerungsanlage mit integriertem Rauchgasentstauber und einer Leistung von 250 kW wurden anlagentechnische Maßnahmen, d.h. Änderung der Feuerraumgeometrie, Luftzufuhr und Regelungstechnik, zur Verminderung der Emissionen von NO_x , CO, PCDD/F und PAK getestet. Untersucht wurden das Rauchgas und die in dem Ofen anfallenden Aschen. Eingesetzte Brennstoffe waren zwei verschiedene Spanplatten, mit Ammoniumsulfat- bzw. -chloridhärter, sowie unbehandeltes und mit Holzschutzmittel auf Chrom-, Kupfer-, Borbasis (CKB) behandeltes Fichtenholz.

Während der Grenzwert für CO nach der 1. BImSchV von 500 mg/Nm^3 für Spanplatten bzw. 1000 mg/Nm^3 für Holz gut eingehalten werden konnte, wurde der nach der 17. BImSchV geforderte Grenzwert für PCDD/F im Rauchgas, der in diesem Projekt als Zielwert angesehen wurde, von $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ nur bei zwei Versuchen unterschritten. Die CO-Gehalte schwankten zwischen 30 und 134 mg/Nm^3 und die NO_x -Konzentrationen zwischen 88 und 497 mg/Nm^3 . In den Aschen aus dem Bereich der Wärmetauscher wurden Dioxingehalte bis $5.000 \text{ ng I-TEQ/kg}$ und PAK-Konzentrationen bis $340.800 \text{ } \mu\text{g/kg}$ nachgewiesen. Bei Verminderung des Dioxingehaltes in den Rauchgasen wurde oftmals eine Erhöhung der Konzentrationen in den Aschen festgestellt. Es zeigte sich außerdem, daß eine Optimierung der Verbrennung auf niedrige CO- und NO_x -Gehalte nicht zugleich eine geringere Bildung von PCDD/F und PAK zur Folge hat

An der zweiten Anlage, einem Vorofensystem mit einer Nennwärmeleistung von 65 kW , wurden die Auswirkungen von optimiertem und nicht optimiertem Betreiben der Anlage auf das Schadstoffbildungspotential untersucht. Ohne bauliche Veränderungen am Ofen wurden drei verschiedene Brennmaterialien¹ unter Vollast und unter Teillast verbrannt.

Die Konzentrationen an PCDD/F und PAK in Aschen und Rauchgasen waren niedriger als an der 250 kW -Unterschubfeuerung und abhängig von der Auslastung der

¹ unbehandeltes Fichtenholz, Spanplatte mit Ammoniumchlorid-/sulfathärter (1:3), CKB-behandeltes/unbehandeltes Fichtenholz (1:3)

Anlage. Mit sinkender Auslastung stiegen im allgemeinen die Schadstoffkonzentrationen an. Die PCDD/F in den Rauchgasen lagen nur bei einem Versuch über 0,1 ng I-TEQ/Nm³ und die PAK-Konzentrationen erreichten einen Maximalwert von 41,7 µg/Nm³. In den Aschen lagen alle PCDD/F-Konzentrationen unter 1.000 ng I-TEQ/kg, während die PAK-Konzentrationen einen Höchstwert von 40.210 µg/kg erreichten. Die Emissionen von CO und NO_x waren auch im Vollastbetrieb höher als an der 250 kW-Unterschubfeuerung (CO: 88-218 mg/Nm³, NO_x: 123-640 mg/Nm³). Die CO-Konzentration in den Rauchgasen war bei Teillastbetrieb aufgrund der niedrigeren Temperaturen im Vorofen höher als im Vollastbetrieb, während die NO_x-Bildung bei Vollast größer war, da diese durch höhere Temperaturen begünstigt wird.

Es wurden weiterhin Untersuchungen von Siebfraktionen dreier Spanplattenaschen im Partikelgrößenbereich zwischen <20 und 500 µm auf den Gehalt an TOC, PAK und verschiedenen Makro- und Spurenelementen durchgeführt. Diese hatten zum Ergebnis, daß die Konzentrationen von PAK ebenso wie die Konzentrationen an katalytisch wirksamen Spurenelementen wie Kupfer und Chrom mit abnehmender Partikelgröße zunahmen und diese Zunahme bei leichtflüchtigen Substanzen, wie z.B. Phenanthren oder Zink, exponentiell verlief. Gleichzeitig nahm der TOC mit zunehmender Partikelgröße zu, woraus im Umkehrschluß gefolgert werden kann, daß der hohe TOC in großen Teilchen auf unverbrannte Holzinhaltbestandteile zurückgeführt werden kann, da dort die gefundenen PAK-Konzentrationen sehr niedrig waren.

Schließlich wurden mit einem kleinen Laborofen unbehandeltes Fichtenholz und chlorid-/sulfatgehärtete Spanplatte im g-Maßstab bei 700 °C untersucht. Während beim ersteren keine PCDD/F nachgewiesen wurden, wurden beim letzteren aufgrund des Chloridgehaltes ca. 170 ng I-TEQ/kg eingesetztem Brennstoff gebildet. Die PAK-Gehalte beider Brennmaterialien lagen in der gleichen Größenordnung und waren miteinander vergleichbar (2,0 bzw. 1,9 g/kg eingesetztem Brennstoff). Eine vergleichende qualitative Abschätzung der PCDD/F-Bildungspotentiale unterschiedlicher Brennstoffe erscheint somit in dieser einfachen Versuchsführung möglich.

7 Literatur

AbfKlärV, Klärschlammverordnung vom 15.4.1992, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912

Andersson P., Marklund, S. (1998): Emissions of organic compounds from biofuel combustion and influence of different control parameters using a laboratory scale incinerator, Chemosphere 36, 1429-1443

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Projektgemeinschaft Altholz (2000): Entwurf für die Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholzverordnung)

Bahadir, M., Parlar, H., Spitteller, M. (Hrsg.) (2000): Springer Umweltlexikon, 2. Aufl., Springer Verlag. Berlin - Heidelberg

Ballschmiter, K., Bacher, R. (1996): Dioxine, Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der PCDD/F, VCH-Verlag, Weinheim

Baumbach, G., Angerer, M. (1993): Schadstoffemissionen gewerblicher und industrieller Holzverbrennung; Erfassung des Standes der Technik und Möglichkeiten zur Emissionsminderung, Projekt am Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung im Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-PEF-Bericht 103

Birnbaum, L., Richers, U., Köppel, W. (1996): Untersuchung der physikalisch / chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen (MVA), Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5693

1. BImSchV (1997): Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes; Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen vom 20.03.1997, Bundesgesetzblatt Teil I, 491-503

17. BImSchV (1990): Siebzehnte Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2553, 2832

- Blumenstock, M., Zimmermann, R., Schramm, K.-W., Kettrup, A. (2000): Influence of combustion conditions on the PCDD/F, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant, *Chemosphere* 40, 987-993
- Th. Brasser (Federführend) (1991): Die untertägige Ablagerung von Abfällen im Salzgestein, Abschlußbericht zum Vorhaben Entwicklung von Technologien zur Endlagerung chemisch-toxischer Abfälle, GSF-Bericht 6/91, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg
- Bröker, G., Geueke, K.-J., Hiester, E., Niesenhaus, H. (1992): Emission polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und -furane aus Hausbrand-Feuerungen, LIS-Berichte, Nr. 103, Landesamt für Immissionsschutz, Nordrhein-Westfalen
- Chang, M.O., Huang, T.F. (2000): The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/F formation in MSW fly ash, *Chemosphere* 40, 159-164
- Clement, R.E., Tosine, H.M., Ali, B. (1985): Levels of PCDD/F in wood burning stoves and fireplaces, *Chemosphere* 14, 815-819
- Dettmer, F.T. (1996): Untersuchungen zur Optimierung der Dioxinanalytik am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Diplomarbeit, TU Braunschweig
- Durst, M. (1990): Erfahrung mit keramischen Filterelementen bei der Heißgasfiltration. Brennstoff Wärme Kraft. VDI-Zeitschr. f. Energietechnik u. Energiewirtschaft. 42, 610-614
- Düwel, U. (1991): Bericht über die Durchführung von PCDD/F-Messungen im Abgas der Müllverbrennungsanlage Ludwigshafen. Bericht Nr. 90/192 des Instituts für Gewässerschutz und Umgebungsüberwachung, Hamburg
- Fellenberg, G. (1992): Chemie der Umweltbelastung, 2. Aufl., Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart
- Fiedler, H. (1998): Thermal formation of PCDD/Fs: a survey, *Environ. Eng. Sci.* 15 (1), 49-58

Greenwood N.N., Earnshaw, A. (1988): Chemie der Elemente, 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim

Grimmer, G. (1992): Eintrag, Monitoring und Bewertung der kanzerogenen Umweltbelastung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. GIT Fachz. Lab. 1/1992, 12-21

Holleman, A.F., Wiberg N. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin

Jäger, J., Wilken, M., Beyer, a., Rakel, H., Zeschmar-Lahl, B. Jäger, E. (1993): Practical concepts to minimize the emission of Halogenated Organic Compounds from Municipal solid waste incinerators. Chemosphere 27, 141-148

Kaufmann, H., Nussbaumer, Th. (1999): Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 59, 267-272

Kolenda, J., Gass, H., Wilken, M., Jäger, J., Zeschmar-Lahl, B. (1993): Determination and reduction of PCDD/F emissions from wood burning facilities, Organohalogen Compounds 11, 401-404

Kolenda, J., Gass, H., Wilken, M., Jäger, J., Zeschmar-Lahl, B. (1994): Determination and reduction of PCDD/F emissions from wood burning facilities, Chemosphere 29, 1927-1938

Launhardt, T., Strehler, A., Thoma, H., Vierle, O. (1997): Entstehung von PCDD/F und PAK bei Holzfeuerungsanlagen für den Hausbrand, VDI-Bericht 1313, Verbrennungen und Feuerungen, 621-626, VDI-Verlag, Düsseldorf

Leichsenring, S., Lenoir, D., Kettrup, A., Müzenich, G. (1996): Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 8, 197-206

Luthardt, P., Schulte, J. (2000a): Dioxin-/Furan-„Verbrennungsprofile“ in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen; Teil I: Grundlagen der Entstehung und Profilcharakteristik

unterschiedlicher Anlagetypen, Diskussionsbeiträge, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 12, 157-162

Luthardt, P., Schulte, J. (2000b): Dioxin-/Furan-„Verbrennungsprofile“ in Abgasen aus Hochtemperaturprozessen; Teil II: Annäherung an eine thermodynamisch kontrollierte Reaktionsvariante mittels semiempirischer MO-Methode unter Nutzung des MOPAC-Programmpaketes, Diskussionsbeiträge, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 12, 215-219

Maier-Schwinning, G., Knoche, R., Schaub, G. (1993): Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen bei der thermischen Abfallverwertung, VDI-Berichte 1034, 107-122, VDI-Verlag, Düsseldorf

Marklund, S., Fängmark, I., Rappe, C. (1991): Formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in an air pollution control device for MSW combustor. Organohalogen Compounds (Abstracts) 6, 49

Marutzky, R., Schriever E. (1988): Emissionsanforderungen an mit Spanplattenresten betriebene Feuerungsanlagen und Möglichkeiten der Einhaltung, Holz als Roh- und Werkstoff 46, 383-388

Marutzky, R. (1989): Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen für Festbrennstoffe, Das Schornsteinfegerhandwerk 3, 7-15

Marutzky, R. (1990): Entsorgung von mit Holzschutzmitteln behandelten Hölzern, Holz als Roh- und Werkstoff 48, 19-24, Springer-Verlag

Marutzky, R. (1990b): Die thermische Entsorgung von Holzreststoffen in Industrie und Gewerbe, Holz-Zentralblatt 147, 2353-2354, 2361

Marutzky, R. (1992): Thermische Verwertung von Reststoffen in der Holzwirtschaft, Holz- und Kunststoffverarbeitung - HK 4/92, 372-375

Morsbach, B., Odermatt, P, Spahl, R. (1996): BASF Catalysts for the removal of NO_x and Dioxin in various applications, VTT Symposium 1/96, 163, 77-94; Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Technical Research Centre of Finland

Oehme, M. (1995): Levels and congener patterns of PCDD/F in solid residues from wood-fired boilers. Influence of combustion conditions and fuel type, Chemosphere 30, 1527-1539

Ontiveros., J.L., Clapp, T.L., Kosson, D.S. (1989): Physical properties and chemical species distributions within municipal waste combustor ashes, Environmental Progress 8, 200-206

Pohlandt, K., Marutzky, R. (1993): Zusammensetzung und Eluierbarkeit von Aschen aus industriellen Feuerungsanlagen holzverarbeitender Betriebe, Holz als Roh- und Werkstoff 51, 193-196

Pohlandt, K., Marutzky, M. (1994): Concentration and distribution of PCDD/F in wood ash, Chemosphere 28, 1311-1314

Richter, H. (1999): Brandsimulation durch Mikroverbrennung, Dissertation TU Braunschweig

Rump, H.H., Scholz, B. (1995): Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten, VCH-Verlag Weinheim

Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl. (1992) Hrsg. Falbe, J., Regitz, M., Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Salthammer, T., Klipp, H., Peek, R.-D., Marutzky, R.(1995): Formation of PCDD and PCDF during the combustion of impregnated wood, Chemosphere 30, 205-2060

Schatowitz, B., Brandt, G., Gafner, F., Schlumpf, E. (1994): Dioxin emissions from wood combustion, Chemosphere 29, 2005-2013

Schwarz, G., Stieglitz, L., Roth, W. (1990): Formation conditions of several polychlorinated compound classes on fly ash of a municipal waste incinerator, Organohalogen Compounds 3, 169-172

Someshwar, A.V. (1996): Wood and combination wood-fired boiler ash characterization, J. Environ. Qual. 25, 962-972

Strecker, M., Marutzky, R. (1994): Zur Dioxinbildung bei der Verbrennung von unbehandeltem Holz und Spanplatten, Holz als Roh- und Werkstoff, 52, 33-38

Strecker, M. (1999): „Verminderung der Emissionen von Stickstoffoxiden (NO_x) und PCDD/F bei der energetischen Verwertung von Holzabfällen in einer Unterschubfeuerung durch konstruktive und betriebliche Maßnahmen“; Zwischenbericht für die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Aktenzeichen 08206

Stuart, B.J., Kosson, D.S. (1994): Characterization of municipal waste combustion air pollution control residues as a function of particle size, Combust. Sci. and Tech. 101, 527-548

Tan, Y., Quanci, J., Borys, R., Quanci, M. (1992): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning, Atmospheric Environment 26A, 1177-1181

Tejima, H. Nakagawa, I., Shinoda T. Maeda, L. (1994): A simple way to remove PCDD/Fs in refuse incineration plants. Organohalogen Compounds 19, 371-375

Thoma, H. (1988): PCDD/F-Concentrations in chimney soot from house heating systems, Chemosphere Vol. 17, 1369-1379

TRGS 557 (2000), Technische Regeln für Gefahrstoffe: Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzo-Furane, ChemG/Rechtsnormen, III-3.3. In: Kühn, Bi-rett - Merkblätter Gefährliche Arbeitstoffe, 131. Erg. Lfg. 10/2000

US EPA (1982): EPA Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, United States Environmental Protection Agency, Environmental and Supprt Laboratory, Chincinatti, Ohio

US EPA (1990): EPA Method 1613: Tetra- through octachlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, United States Environmental Protection Agency, Environmental and Supprt Laboratory, Chincinatti, Ohio

VDI-Richtlinie 3499, Blatt 2E (03.1993): Messen von Emissionen, Messen von PCDD/F, Filter/Kühler-Methode, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, Beuth Verlag, Berlin

Vikelsøe, J., Madsen, H., Hansen, K. (1993): Emission of Dioxins from Danish wood-stoves, *Organohalogen Compounds* 11, 405-408

Vikelsøe, J., Madsen, H., Hansen, K. (1994): Emission of Dioxins from Danish wood-stoves, *Chemosphere* 29, 2019-2027

Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L. (1987): Recent findings on the decomposition of PCDD/F in municipal waste incineration. *Waste Manag. Res.* 5, 285-294

Vogg, H. (1995): Abfallverbrennung - ein Zugpferd für die Erforschung PCDD/F und deren Minderung in der Umwelt, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Gesellschaft Verfahrenstechnik Chemieingenieurwesen, GVC-Jahrbuch 1995, 1-18

Wichmann, H. (1994): Freisetzung von PCDD, PCDF und PAK bei Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen. Dissertation, TU Braunschweig

Wey, M.-Y., Chao, C.-Y., Chen, J.-C., Yu, L.J. (1998): The relationship between the quantity of heavy metal and PAHs in fly ash, *J. Air & Waste Manag. Assoc* 48, 750-756

Wunderli, S., Zennegg, M., Dolezal, I.S., Gujer, E., Moser, U., Wolfensberger, M., Hasler, P., Noger, D., Stufer, C., Karlaganis, G. (2000): Determination of PCDD/Fs in solid residues from wood combustion by HRGC/HRMS, *Chemosphere* 40, 641-649

Zoller, W. (1986): Bildung polychlorierter, aromatischer Verbindungen bei thermischen Umsetzungen und deren Nachweis als Spurenstoffe in Proben aus Verbrennungsvorgängen, Dissertation, Universität Ulm

Anhang A Ergebnisse der Verbrennungsversuche an der 250 kW Unterschubfeuerung in Silixen

Tabelle A.1: Rauchgasvolumina, Aschemengen und eingesetzte Brennstoffmengen von allen Brandversuchen an der 250 kW-Unterschubfeuerung

Ser.	Versuch	Rauchgas [Nm ³]	Brennraum [g]	Wärmetauscher [g]	Zyklon [g]	Rauchgasrohr [g]	einges. Brennst.-Menge [kg]
1	Fichte	12,055	3.200	131	114	92	451
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄	12,202	3.010 + 1.570 ¹	476	55	43	397
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1	12,201	4.760 + 1.200 ^{1,2}	297 ²	75 ²	2 ²	398
1	Fichte unb./CKB 3:1	11,342	4.540 ^{2,3}	678 ^{2,3}	252 ^{2,3}	16 ²	484
2	Fichte, einfaches Gewölbe	12,587	2.033	762	597 + 114 (s)	1.063	431
2	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , einf. Gewölbe; Rauchgasr.	11,554	5.060	2.211	205	77	430
3	Fichte	11,456	2.306	1.347	387	11	500
3	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasrückführung	11,446	2.584 + 308 ¹	1.154	272	11	442
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	12,055	1.696	987	414	102	440
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	11,815	2.047	542	275	18	403
4	Fichte, Doppelgew., Turbulator.	11,208	1.933	374	381	11	414
4	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	11,818	4.070	164	198	—	415

¹ Schlacke (nicht untersucht) ² Proben wurden von Spänex entnommen ³ Mengen geschätzt, da Spänex z.T. unbeschriftete Beutel geschickt hat, die nach Augenschein zugeordnet wurden.

Tabelle A.2: Rauchgasparameter der Brandversuche an der 250 kW-Unterschubfeuerung, bezogen auf 13 Vol.% O₂, außer O₂ und CO₂ (gemessen vom WKI)

Ser.	Versuch	O ₂ [Vol%]	CO ₂ [Vol%]	CO [mg/Nm ³]	Ges. C [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
1	Fichte	8,0	12,6	72	4	106	2	1	n.b.
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄	8,1	12,4	76	3	328	73	3	n.b.
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1	8,0	12,5	51	2	364	60	19	n.b.
1	Fichte unb./CKB 3:1	9,4	11,5	61	2	120	6	n.n.	37
2	Fichte, einfaches Gewölbe,	10,7	10,3	134	3	139	5	n.n.	31
2	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ , einf. Gew., Rauchgasr.	10,9	9,9	83	4	497	70	n.n.	73
3	Fichte	9,5	11,0	85	3	101	8	n.b.	46
3	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasr.	11,1	9,4	110	3	299	58	n.b.	102
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	10,5	10,0	36	1	88	2	0,4	40
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	11,9	8,8	30	2	89	3	0,3	35
4	Fichte 3, Doppelgew., Turbulator.	11,0	9,6	88	2	89	2	n.b.	31
4	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	11,3	9,2	64	3	266	60	1,8	79

Tabelle A.3: Rauchgastemperaturen aller Brandversuche an der 250 kW-Unterschubfeuerung in [°C]

Ser.	Versuch	Brennraum	Vor Wärmetauscher	Nach Wärmetauscher	vor Zyklon	Rauchgasrohr
1	Fichte	908	434	239	n.g.	197
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄	930	429	235	n.g.	196
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1	924	435	236	n.g.	n.g.
1	Fichte unb./CKB 3:1	860	454	284	279	175
2	Fichte, einfaches Gewölbe	906	377	220	247	183
2	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ , einf. Gew., Rauchgasr.	1014	502	299	258	184
3	Fichte	957	424	291	272	186
3	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasr.	950	426	296	235	187
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	1117	518	255	277	167
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	1115	502	265	253	153
4	Fichte 3, Doppelgew., Turbulator.	1106	487	233	224	134
4	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	1023	482	264	261	148

n.g. nicht gemessen

Tabelle A.4: Aschetemperaturen der Brandversuche an der 250 kW-Unterschubfeuerung in [°C], gemessen ab der 3. Versuchsreihe.

Ser.	Versuch	Brennraum	Wärmetauscher	Zyklon
3	Fichte	953	173	247
3	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasr.	720	198	227
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	471	144	179
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	483	136	168
4	Fichte 3, Doppelgew., Turbulator.	483	122	153
4	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	309	140	175

Ergebnisse der Dioxinanalysen von Rauchgasen und Aschen

Tabelle A.5: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenerere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,096	n.n.	118	186	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	0,107	n.n.	82	70	26
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,093	n.n.	62	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,113	n.n.	76	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,108	n.n.	52	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,071	n.n.	224	265	183
OCDD	0,141	n.n.	440	789	293
2,3,7,8-TeCDF	1,010	n.n.	345	471	92
1,2,3,7,8-PeCDF	0,525	n.n.	199	221	57
2,3,4,7,8-PeCDF	0,486	n.n.	204	161	51
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,195	n.n.	174	134	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,242	n.n.	145	107	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,152	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,174	n.n.	111	163	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,143	n.n.	218	94	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OCDF	0,061	n.n.	93	n.n.	n.n.
Summe I-TEQ	0,630	n.n.	372	404	53

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,666	n.n.	918	776	121
Σ PeCDD	0,082	n.n.	543	581	269
Σ HxCDD	0,189	n.n.	306	451	n.n.
Σ HpCDD	0,314	n.n.	606	594	177
OCDD	0,071	n.n.	440	789	293
Σ TeCDF	17,870	n.n.	3.250	5.120	825
Σ PeCDF	3,149	n.n.	2.280	404	537
Σ HxCDF	0,681	n.n.	430	n.b.	35
Σ HpCDF	0,129	n.n.	577	249	n.n.
OCDF	0,061	n.n.	93	n.n.	n.n.
Σ Dioxine	1,380	n.n.	2.810	3.190	860
Σ Furane	21,9	n.n.	6.630	7.600	1.400
Σ Furane / Σ Dioxine	15,9	-	2,4	2,3	1,6

n.n. nicht nachweisbar

Tabelle A.6: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteter Spanplatte

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,146	n.n.	92	84	75
1,2,3,7,8-PeCDD	0,223	n.n.	105	40	43
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,216	n.n.	100	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,253	n.n.	121	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,224	n.n.	111	40	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,417	n.n.	394	162	147
OCDD	0,291	n.n.	649	1243	434
2,3,7,8-TeCDF	0,930	n.n.	409	127	72
1,2,3,7,8-PeCDF	0,634	n.n.	246	73	87
2,3,4,7,8-PeCDF	0,756	n.n.	338	85	80
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,486	n.n.	239	60	40
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,543	n.n.	234	49	36
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,176	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,595	n.n.	n.n.	63	61
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,358	n.n.	222	56	78
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OCDF	0,246	n.n.	125	87	n.n.
Summe I-TEQ	1,018	n.n.	454	188	164

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	3,930	n.n.	635	1.580	99
Σ PeCDD	1,820	n.n.	1.230	2.670	n.b.
Σ HxCDD	2,180	n.n.	597	2.750	77
Σ HpCDD	2,010	n.n.	895	1.870	384
OCDD	0,291	n.n.	649	1.240	434
Σ TeCDF	7,970	68	2.650	7.570	744
Σ PeCDF	10,250	n.n.	1.760	3.430	517
Σ HxCDF	2,250	n.n.	571	931	137
Σ HpCDF	1,310	n.n.	506	547	100
OCDF	0,246	n.n.	125	87	n.n.
Σ Dioxine	10,231	n.n.	4.006	10.110	994
Σ Furane	22,03	68	5.612	12.570	1.500
Σ Furane / Σ Dioxine	2,2	-	1,4	1,2	1,4

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.7: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat-/chlorid gehärteten Spanplatten (3:1)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
2,3,8,7-TeCDD	0,218	n.n.	334	281	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,645	n.n.	523	609	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,487	n.n.	317	565	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,680	n.n.	315	543	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,464	n.n.	475	506	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,611	n.n.	940	2350	
OCDD	0,855	n.n.	809	2110	
2,3,7,8-TeCDF	1,810	n.n.	681	767	
1,2,3,7,8-PeCDF	1,675	n.n.	611	701	
2,3,4,7,8-PeCDF	2,056	n.n.	615	698	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,104	n.n.	395	665	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,036	n.n.	454	387	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,180	n.n.	n.n.	n.n.	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,431	n.n.	306	617	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,841	n.n.	519	761	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,320	n.n.	n.n.	178	
OCDF	0,450	n.n.	156	246	
Summe I-TEQ	2,40	n.n.	1.240	1.410	

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	2,790	n.n.	3.710	4.710	
Σ PeCDD	3,560	n.n.	6.620	4.680	
Σ HxCDD	1,660	n.n.	3.270	5.000	
Σ HpCDD	3,370	n.n.	2.530	5.611	
OCDD	0,855	n.n.	810	2.110	
Σ TeCDF	21,540	21	6.680	5.880	
Σ PeCDF	10,930	n.n.	4.220	5.270	
Σ HxCDF	3,730	n.n.	2.070	2.760	
Σ HpCDF	1,330	17	3.070	1.690	
OCDF	0,450	n.n.	156	246	
Σ Dioxine	12,235	n.n.	16.940	22.111	
Σ Furane	37,98	38	16.196	15.846	
Σ Furane / Σ Dioxine	3,1	-	0,96	0,72	

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.8: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,016	n.n.	206	39	27
1,2,3,7,8-PeCDD	0,026	n.n.	516	107	67
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	315	133	43
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	513	166	65
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	n.n.	432	118	55
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,056	n.n.	2.580	1.010	410
OCDD	0,108	n.n.	4.090	1.300	1.290
2,3,7,8-TeCDF	0,216	65	2.140	331	278
1,2,3,7,8-PeCDF	0,147	20	1.480	248	191
2,3,4,7,8-PeCDF	0,146	18	2.030	300	222
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,082	n.n.	1.400	204	153
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,074	n.n.	1.310	174	142
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	204	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,078	n.n.	1.370	218	147
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,107	n.n.	2.810	369	251
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	518	59	71
OCDF	0,027	n.n.	1.118	132	96
Summe I-TEQ	0,155	16	2.390	405	278

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,016	n.n.	2.761	1.410	131
Σ PeCDD	0,100	n.n.	3.666	2.550	587
Σ HxCDD	0,566	n.n.	6.479	6.410	1.710
Σ HpCDD	0,108	n.n.	4.802	1.840	410
OCDD	0,108	n.n.	4.090	1.300	1.290
Σ TeCDF	4,271	365	22.250	4.280	3.270
Σ PeCDF	0,968	80	12.740	2.050	1.290
Σ HxCDF	0,623	n.n.	10.200	1.780	1.010
Σ HpCDF	0,107	n.n.	4.730	595	458
OCDF	0,027	n.n.	1.120	132	96
Σ Dioxine	0,90	n.n.	21.800	13.510	4.140
Σ Furane	6,0	445	51.030	8.830	6.110
Σ Furane / Σ Dioxine	6,78		2,3	0,65	1,5

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.9: 2. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte (mit Gewölbe)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenerere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
2,3,8,7-TeCDD	0,042	n.n.	54	57	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,082	n.n.	273	102	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,045	n.n.	194	77	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,038	n.n.	278	120	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,040	n.n.	234	102	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,118	33	1.330	680	
OCDD	0,098	136	1.790	1.240	
2,3,7,8-TeCDF	0,686	n.n.	591	284	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,522	n.n.	405	188	
2,3,4,7,8-PeCDF	0,582	n.n.	568	239	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,314	n.n.	437	160	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,319	n.n.	464	156	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,039	n.n.	43	26	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,331	n.n.	466	161	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,382	n.n.	943	302	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,078	n.n.	123	48	
OCDF	0,073	n.n.	254	91	
Summe I-TEQ	0,587	0,5	791	357	

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	0,88	n.n.	1.520	1.330	
Σ PeCDD	0,65	n.n.	2.150	1.110	
Σ HxCDD	0,12	n.n.	2.690	1.280	
Σ HpCDD	0,22	2.240	2.430	1.180	
OCDD	0,10	136	1.790	1.240	
Σ TeCDF	12,40	n.n.	11.930	6.570	
Σ PeCDF	3,71	n.n.	2.790	1.460	
Σ HxCDF	2,52	n.n.	3.150	845	
Σ HpCDF	0,66	n.n.	1.440	497	
OCDF	0,07	n.n.	254	91	
Σ Dioxine	1,97	2.380	10.580	6.130	
Σ Furane	19,40		19.550	9.470	
Σ Furane / Σ Dioxine	9,8		1,8	1,5	

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.10: 2. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteter Spanplatte (mit Gewölbe und Rauchgasrückführung)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,024	n.n.	262	66	6
1,2,3,7,8-PeCDD	0,058	n.n.	448	214	54
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,025	n.n.	279	159	25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,060	n.n.	513	246	65
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,041	n.n.	410	186	49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,153	68	2.670	1.270	279
OCDD	0,117	212	4.570	1.800	630
2,3,7,8-TeCDF	0,301	n.n.	1.290	624	85
1,2,3,7,8-PeCDF	0,234	n.n.	1.050	431	164
2,3,4,7,8-PeCDF	0,269	n.n.	1.600	539	177
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,145	n.n.	1.160	377	65
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,141	n.n.	1.050	358	76
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	122	42	31
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,143	n.n.	1.020	422	102
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,205	n.n.	1.720	775	173
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	351	151	62
OCDF	0,045	n.n.	672	236	33
Summe I-TEQ	0,289	0,9	1.980	729	186

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	0,709	n.n.	1.920	1.280	
Σ PeCDD	0,058	n.n.	2.480	1.450	
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	5.160	2.310	
Σ HpCDD	0,334	104	4.890	2.200	
OCDD	0,117	212	4.570	1.800	
Σ TeCDF	10,407	n.n.	15.200	6.770	
Σ PeCDF	1,616	n.n.	8.500	3.310	
Σ HxCDF	1,166	n.n.	8.340	2.930	
Σ HpCDF	0,360	n.n.	3.010	1.370	
OCDF	0,045	n.n.	672	236	
Σ Dioxine	1,22	316	19.020	9.050	
Σ Furane	13,59	n.n.	35.720	14.620	
Σ Furane / Σ Dioxine	11,2	-	1,9	1,6	

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.11: 3. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte; neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenerere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,045	n.n.	178	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	0,046	n.n.	296	145	32
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	379	143	25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	687	194	46
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	n.n.	576	176	29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,072	9	6.600	1.150	288
OCDD	0,085	24	8.570	1.580	444
2,3,7,8-TeCDF	0,263	n.n.	937	698	252
1,2,3,7,8-PeCDF	0,405	n.n.	1.070	696	200
2,3,4,7,8-PeCDF	0,321	n.n.	1.210	712	203
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,145	n.n.	1.080	590	157
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,134	n.n.	1.070	634	158
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	87	58	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,102	n.n.	1.120	628	165
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,161	n.n.	2.910	1.450	332
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	589	393	n.n.
OCDF	0,074	32	2.060	773	181
Summe I-TEQ	0,322	0,14	1.690	807	217

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,31	n.n.	5.840	2.610	250
Σ PeCDD	0,21	n.n.	14.770	3.500	362
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	27.540	4.310	100
Σ HpCDD	0,13	9	11.890	2.100	518
OCDD	0,09	24	8.570	1.580	444
Σ TeCDF	12,60	n.n.	14.890	19.410	2.950
Σ PeCDF	2,97	n.n.	9.060	5.840	2.090
Σ HxCDF	0,97	n.n.	9.290	4.520	580
Σ HpCDF	0,20	n.n.	5.100	2.890	522
OCDF	0,07	32	2.060	773	181
Σ Dioxine	0,73	33	68.610	14.110	1.680
Σ Furane	16,90	32	40.400	33.430	6.320
Σ Furane / Σ Dioxine	23	0,97	0,59	2,4	3,8

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.12: 3. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteten Spanplatten (mit Rauchgasrückführung); neue Steuerung.

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	51	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	0,024	n.n.	287	112	69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	263	115	60
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	368	131	74
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,016	n.n.	336	123	77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,115	n.n.	2.790	880	513
OCDD	0,102	14,6	3.970	1.210	738
2,3,7,8-TeCDF	0,201	n.n.	889	532	402
1,2,3,7,8-PeCDF	0,112	n.n.	817	471	348
2,3,4,7,8-PeCDF	0,135	n.n.	924	505	343
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	762	456	273
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	756	417	256
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,077	n.n.	932	445	271
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	n.n.	2.350	1.070	553
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,023	n.n.	498	n.n.	92
OCDF	0,072	n.n.	1.500	575	333
Summe I-TEQ	0,116	0,01	1.140	626	377

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,042	n.n.	3.250	1.980	313
Σ PeCDD	0,030	n.n.	6.220	2.160	412
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	9.140	2.770	790
Σ HpCDD	0,178	n.n.	5.160	1.630	672
OCDD	0,102	15	3.970	1.210	738
Σ TeCDF	2,740	54	13.000	8.230	5.210
Σ PeCDF	0,593	n.n.	7.860	3.130	2.710
Σ HxCDF	0,288	n.n.	4.060	2.000	1.220
Σ HpCDF	0,028	n.n.	4.090	1.670	690
OCDF	0,072	n.n.	1.500	575	333
Σ Dioxine	0,369	15	27.740	9.750	2.930
Σ Furane	3,730	54	30.510	15.610	10.160
Σ Furane / Σ Dioxine	10,1	3,6	1,1	1,6	3,5

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.13: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte (1),
Doppelgewölbe, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenerere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	0,043		400	117	111
1,2,3,7,8-PeCDD	0,110		1.180	245	327
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,041		792	280	136
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,062		1.170	387	144
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,044		868	342	120
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,209		4.950	1.550	591
OCDD	0,192		4.180	1.330	510
2,3,7,8-TeCDF	0,392		2.280	647	719
1,2,3,7,8-PeCDF	0,559		3.830	1.250	719
2,3,4,7,8-PeCDF	0,494		4.240	1.270	871
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,283		2.930	1.260	491
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,307		3.730	1.160	613
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,000		379	79	792
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,400		3.500	1.030	221
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,619		8.300	2.110	1.320
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,073		1.330	431	208
OCDF	0,170		2.730	952	398
Summe I-TEQ	0,535		5.020	1.500	1.090

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,668		5.430	2.070	2.270
Σ PeCDD	0,659		9.430	3.460	2.890
Σ HxCDD	0,568		13.250	4.880	562
Σ HpCDD	0,437		9.250	2.810	1.090
OCDD	0,192		4.180	1.330	510
Σ TeCDF	10,290		43.690	27.380	26.410
Σ PeCDF	5,640		33.900	14.890	9.710
Σ HxCDF	2,950		26.430	8.350	6.440
Σ HpCDF	0,973		13.970	4.370	2.240
OCDF	0,170		2.730	952	398
Σ Dioxine	2,52		41.540	14.550	7.320
Σ Furane	20,03		120.720	55.930	45.200
Σ Furane / Σ Dioxine	7,9		2,9	3,8	6,2

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.14: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von unbehandelter Fichte (2), Doppelgewölbe, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
2,3,8,7-TeCDD	0,041		376	129	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,081		1.120	346	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,029		551	392	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,061		573	466	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,039		675	445	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,167		3.370	1.956	
OCDD	0,147		2.920	1.390	
2,3,7,8-TeCDF	0,363		2.040	1.771	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,479		2.950	1.409	
2,3,4,7,8-PeCDF	0,456		3.360	2.031	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,276		2.590	1.400	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,303		3.160	2.246	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,000		312	84	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,302		3.090	1.365	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,527		5.980	3.050	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,059		1.050	556	
OCDF	0,127		2.360	1.010	
Summe I-TEQ	0,479		4.170	2.260	

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	0,621		4.230	3.360	
Σ PeCDD	0,654		6.270	4.050	
Σ HxCDD	0,556		8.970	5.800	
Σ HpCDD	0,359		6.450	3.620	
OCDD	0,147		2.920	1.390	
Σ TeCDF	9,830		38.600	32.710	
Σ PeCDF	5,190		26.070	16.320	
Σ HxCDF	2,700		20.070	11.110	
Σ HpCDF	0,771		10.400	5.180	
OCDF	0,127		2.360	1.010	
Σ Dioxine	2,34		28.830	18.220	
Σ Furane	18,63		97.500	66.330	
Σ Furane / Σ Dioxine	8,0		3,4	3,6	

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.15: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von unbehandelter Fichte (3), Doppelgewölbe und Turbulatoren, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
2,3,8,7-TeCDD	0,076		228	177	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,123		715	581	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,049		370	398	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,048		476	558	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,052		401	591	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,186		2.070	2.630	
OCDD	0,149		1.980	1.760	
2,3,7,8-TeCDF	0,676		1.470	1.020	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,654		2.130	1.880	
2,3,4,7,8-PeCDF	0,627		2.240	1.710	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,341		1.580	1.730	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,326		1.780	1.960	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		165	501	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,371		1.900	1.400	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,561		3.440	3.180	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,066		632	457	
OCDF	0,112		1.410	946	
Summe I-TEQ	0,679		2.690	2.290	

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	1,080		2.950	4.690	
Σ PeCDD	0,910		3.690	4.050	
Σ HxCDD	0,226		5.670	9.380	
Σ HpCDD	0,777		3.890	4.780	
OCDD	0,149		1.980	1.760	
Σ TeCDF	13,360		22.320	43.510	
Σ PeCDF	6,360		16.940	18.120	
Σ HxCDF	3,050		12.740	11.310	
Σ HpCDF	0,875		6.000	5.180	
OCDF	0,112		1.410	946	
Σ Dioxine	3,140		18.170	24.660	
Σ Furane	23,750		59.410	79.060	
Σ Furane / Σ Dioxine	7,6		3,3	3,2	

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A.16: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteten Spanplatte, Doppelgewölbe, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
2,3,8,7-TeCDD	0,056		99	65	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,148		274	276	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,044		132	271	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,080		232	350	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,074		198	256	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,261		777	1.220	
OCDD	0,175		566	995	
2,3,7,8-TeCDF	0,642		704	497	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,551		704	889	
2,3,4,7,8-PeCDF	0,745		764	1.044	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,343		693	863	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,371		693	1.040	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,000		80	250	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,485		622	850	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,600		1.250	1.460	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,081		213	226	
OCDF	0,135		423	534	
Summe I-TEQ	0,744		1.010	1.240	

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]	nicht untersucht
Σ TeCDD	0,957		1.360	2.890	
Σ PeCDD	0,880		2.180	1.820	
Σ HxCDD	0,961		2.390	4.480	
Σ HpCDD	0,532		1.490	2.250	
OCDD	0,175		566	995	
Σ TeCDF	12,730		11.020	23.570	
Σ PeCDF	6,310		6.590	10.350	
Σ HxCDF	3,170		4.430	6.920	
Σ HpCDF	0,958		2.140	2.430	
OCDF	0,135		423	534	
Σ Dioxine	3,510		7.990	12.430	
Σ Furane	23,310		24.590	43.810	
Σ Furane / Σ Dioxine	6,7		3,1	3,5	

n.n.= nicht nachweisbar

Ergebnisse der PAK-Analytik von Aschen und Rauchgasen

Tabelle A.17: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	18,46	133	10.320	20.330	690
Acenaphthylen	6,71	4	1.510	6.750	210
Acenaphthen	0,17	33	20	130	n.n.
Fluoren	0,87	n.n.	100	460	40
Phenanthren	8,49	373	7.050	21.750	4.650
Anthracen	0,53	n,n	720	2.800	320
Fluoranthren	6,24	195	6.130	12.690	4.160
Pyren	5,30	92	6.080	12.110	2.970
Benz[a]anthracen	0,52	n.n.	2.060	3.180	800
Chrysen	0,92	n.n.	2.430	2.970	1.070
Benzo[b+k]fluoranthren	1,67	11	2.260	3.390	1.250
Benzo[a]pyren	0,11	29	1.130	3.110	940
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,55	n.n.	940	2.970	1.420
Dibenz[a,h]anthracen	0,03	n.n.	180	350	170
Benzo[g,h,i]perylene	0,72	n.n.	1.760	4.510	1.890
Summe PAK	51,3	871	42.690	97.490	20.590

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.18: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteten Spanplatten

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	14,86	161	20.230	9.120	8.730
Acenaphthylen	1,66	3	2.520	1.260	410
Acenaphthen	0,08	8	90	110	20
Fluoren	0,64	n.n.	110	260	50
Phenanthren	7,33	137	12.600	11.280	7.950
Anthracen	0,25	21	10	1.000	520
Fluoranthren	5,27	47	7.770	9.380	5.200
Pyren	4,35	31	7.280	8.200	3.390
Benz[a]anthracen	0,19	n.n.	1.810	2.810	590
Chrysen	0,74	n.n.	1.180	2.920	1.210
Benzo[b+k]fluoranthren	1,07	3	400	2.610	530
Benzo[a]pyren	0,01	17	1.760	2.760	700
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,31	n.n.	120	3.010	130
Dibenz[a,h]anthracen	0,23	n.n.	30	340	60
Benzo[g,h,i]perylene	0,25	n.n.	630	4.520	1.940
Summe PAK	37,2	428	56.540	59.570	31.420

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.19: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat-/chlorid gehärteten Spanplatten (3:1)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[µg/Nm³]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	nicht untersucht
Naphthalin	12,31	307	12.390	9.120	
Acenaphthylen	2,35	7	2.060	1.260	
Acenaphthen	0,06	12	50	110	
Fluoren	0,48	6	50	260	
Phenanthren	5,64	182	5.890	11.280	
Anthracen	0,12	15	580	1.000	
Fluoranthren	4,30	48	2.970	9.380	
Pyren	2,25	25	2.510	8.200	
Benz[a]anthracen	0,03	17	240	2.810	
Chrysen	0,63	n.n.	480	2.920	
Benzo[b+k]fluoranthren	0,80	1	90	2.610	
Benzo[a]pyren	0,02	12	140	2.760	
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,17	n.n.	10	3.010	
Dibenz[a,h]anthracen	0,02	n.n.	10	340	
Benzo[g,h,i]perylene	0,07	2	140	4.520	
Summe PAK	29,2	634	27.630	59.580	

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.20: 1. Versuchsreihe, Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[µg/Nm³]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]
Naphthalin	85,5	404	6.130	4.790	7.880
Acenaphthylen	12,8	3	1.030	1.080	991
Acenaphthen	0,32	2	52	53	61
Fluoren	1,46	13	198	118	209
Phenanthren	19,9	245	8.910	10.710	11.140
Anthracen	n.n.	11	609	533	457
Fluoranthren	10,2	n.n.	14.850	9.140	8.940
Pyren	10,4	27	16.380	7.710	6.340
Benz[a]anthracen	n.n.	4	5.200	904	1.390
Chrysen	n.n.	11	11.010	2.490	2.780
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	n.n.	13.280	1.240	2.360
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	6.160	687	1.920
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	n.n.	1.600	64	68
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	n.n.	332	30	94
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	n.n.	7.790	871	5.130
Summe PAK	141	719	93.540	40.410	49.760

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.21: 2. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte, einfaches Gewölbe

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	nicht untersucht
Naphthalin	38,6	7	2.669	12.300	
Acenaphthylen	3,94	3	695	2.720	
Acenaphthen	0,16	7	37	139	
Fluoren	2,15	47	115	272	
Phenanthren	21,2	590	5.420	13.360	
Anthracen	0,04	17	453	1.110	
Fluoranthren	10,4	70	9.260	12.750	
Pyren	8,09	181	9.820	11.520	
Benz[a]anthracen	n.n.	13	2.120	2.780	
Chrysen	0,01	32	5.480	4.810	
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	n.n.	6.350	6.950	
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	2.460	2.880	
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	n.n.	826	1.590	
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	n.n.	177	345	
Benzo[g,h,i]perylene	0,01	9	3.900	4.790	
Summe PAK	84,7	974	49.780	78.310	

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.22: 2. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteter Spanplatte, einfaches Gewölbe und Rauchgasrückführung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	55,7	410	4.150	1.050	2.250
Acenaphthylen	12,9	6	398	2.000	553
Acenaphthen	0,27	n.n.	55	140	47
Fluoren	1,50	12	306	405	169
Phenanthren	15,8	205	12.480	13.660	6.850
Anthracen	n.n.	8	902	878	443
Fluoranthren	10,3	n.n.	29.270	13.960	6.510
Pyren	13,1	50	31.940	12.000	4.300
Benz[a]anthracen	n.n.	5	14.810	3.250	1.230
Chrysen	n.n.	20	26.690	5.870	2.510
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	n.n.	67.920	6.430	2.370
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	32.070	4.250	1.890
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	3	21.490	487	263
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	n.n.	3.500	156	62
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	4	51.430	5.610	4.280
Summe PAK	109	724	297.400	70.140	33.720

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.23: 3. Versuchsreihe, Verbrennung von naturbelassener Fichte, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	34,0	209	14.410	7.090	2.190
Acenaphthylen	9,72	n.n.	2.980	3.740	162
Acenaphthen	0,24	n.n.	21	49	n.n.
Fluoren	1,53	n.n.	272	791	8
Phenanthren	8,64	126	17.350	24.440	12.160
Anthracen	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	381
Fluoranthren	10,0	59	69.540	50.710	15.840
Pyren	8,62	61	71.310	45.990	11.820
Benz[a]anthracen	0,73	19	17.070	18.530	4.250
Chrysen	1,17	31	27.710	25.690	5.220
Benzo[b+k]fluoranthren	1,84	24	50.520	55.250	7.470
Benzo[a]pyren	0,24	4	20.520	23.500	11.980
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,66	8	7.970	23.030	n.n.
Dibenz[a,h]anthracen	0,06	n.n.	1.890	3.090	70
Benzo[g,h,i]perylene	1,21	4	39.250	37.810	17.370
Summe PAK	80,0	545	340.800	319.710	88.910

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.24: 3. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteter Spanplatte, Rauchgasrückführung, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	35,5	337	9.660	8.030	2.160
Acenaphthylen	5,03	n.n.	1.290	1.360	235
Acenaphthen	0,10	n.n.	23	22	n.n.
Fluoren	0,48	n.n.	172	168	12
Phenanthren	7,72	71	9.410	7.520	16.200
Anthracen	0,17	n.n.	1.000	n.n.	555
Fluoranthren	7,41	45	27.940	12.100	22.010
Pyren	5,35	35	26.480	11.940	14.970
Benz[a]anthracen	0,06	8	4.920	34	5.911
Chrysen	0,42	13	11.410	67	9.390
Benzo[b+k]fluoranthren	0,53	12	7.300	74	12.620
Benzo[a]pyren	0,02	n.n.	3.610	36	17.260
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,23	7	192	33	467
Dibenz[a,h]anthracen	0,02	7	212	8	329
Benzo[g,h,i]perylene	0,25	4	4.930	37	22.340
Summe PAK	63,3	538	108.520	41.430	124.450

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.25: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von unbehandelter Fichte (1), Doppelgewölbe, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	1,48		736	861	355
Acenaphthylen	0,14		108	681	76
Acenaphthen	0,16		15	17	10
Fluoren	0,23		34	112	25
Phenanthren	1,63		4.780	4.710	9.410
Anthracen	0,016		148	757	153
Fluoranthren	0,617		9.070	10.330	11.830
Pyren	0,279		5.590	9.150	4.860
Benz[a]anthracen	0,010		1.350	2.490	908
Chrysen	0,031		4.360	4.380	3.630
Benzo[b+k]fluoranthren	0,047		22.120	15.410	12.490
Benzo[a]pyren	n.n.		1.810	1.880	461
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,012		5.410	2.730	1.730
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.		377	97	138
Benzo[g,h,i]perylene	0,021		5.810	2.450	1.350
Summe PAK	4,67		61.710	56.060	47.430

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.26: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von unbehandelter Fichte (2), Doppelgewölbe, neue Steuerung

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	nicht untersucht
Naphthalin	0,614		949	977	
Acenaphthylen	0,534		398	602	
Acenaphthen	0,078		17	17	
Fluoren	0,268		72	114	
Phenanthren	3,03		6.390	6.100	
Anthracen	0,033		261	631	
Fluoranthren	1,15		9.850	15.170	
Pyren	0,685		6.300	12.930	
Benz[a]anthracen	0,016		1.990	4.080	
Chrysen	0,048		4.800	8.028	
Benzo[b+k]fluoranthren	0,142		26.210	27.080	
Benzo[a]pyren	n.n.		2.560	2.140	
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,039		7.590	3.880	
Dibenz[a,h]anthracen	0,006		567	336	
Benzo[g,h,i]perylene	0,050		8.490	3.140	
Summe PAK	6,69		76.440	85.220	

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.27: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von unbehandeltem Fichtenholz (3),
(mit Doppelgewölbe und Turbulatoren, ohne Rauchgasrückführung)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	nicht untersucht
Naphthalin	3,49		718	743	
Acenaphthylen	2,27		346	504	
Acenaphthen	0,130		13	13	
Fluoren	0,366		43	115	
Phenanthren	3,70		3.960	7.530	
Anthracen	0,092		198	527	
Fluoranthren	1,98		5.870	17.370	
Pyren	1,62		3.848	13.220	
Benz[a]anthracen	0,697		998	3.600	
Chrysen	0,163		2.580	8.000	
Benzo[b+k]fluoranthren	0,387		14.620	27.040	
Benzo[a]pyren	0,031		1.420	1.630	
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,107		5.040	3.630	
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.		371	333	
Benzo[g,h,i]perylene	0,262		5.860	2.820	
Summe PAK	15,3		45.890	87.060	

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.28: 4. Versuchsreihe, Verbrennung von Ammoniumsulfat gehärteten Span-
platte (mit Doppelgewölbe, ohne Rauchgasrückführung)

Probenmatrix	Rauchgas	Brennraum- asche	Wassertaschen- asche	Zyklonasche	Rauchgas- asche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	nicht untersucht
Naphthalin	21,60		1.530	250	
Acenaphthylen	11,20		956	387	
Acenaphthen	0,255		21	15	
Fluoren	1,464		126	139	
Phenanthren	28,400		9.200	9.790	
Anthracen	1,260		921	640	
Fluoranthren	33,95		19.660	23.290	
Pyren	33,91		20.400	18.990	
Benz[a]anthracen	0,767		7.480	4.840	
Chrysen	1,830		9.780	9.970	
Benzo[b+k]fluoranthren	3,860		45.670	34.690	
Benzo[a]pyren	0,946		9.310	3.240	
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,910		13.560	5.340	
Dibenz[a,h]anthracen	0,030		1.040	437	
Benzo[g,h,i]perylene	1,550		15.360	4.900	
Summe PAK	142		155.000	116.900	

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle A.29: TOC in Aschen aller Brandversuche [%]

Ser.	Versuch	Brennraum	Wärmetauscher	Zyklon	Rauchgasrohr
1	Fichte	2,0	16,0	20,0	10,9
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄	7,5	20,7	14,2	10,6
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1	23,0	28,6	17,9	31,3
1	Fichte unb./CKB 3:1	4,4	15,4	15,2	n.b.
2	Fichte, einfaches Gewölbe,	5,3	21,1	21,8	9,0
2	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , einf. Gewölbe; Rauchgasr.	6,1	16,2	16,4	10,1
3	Fichte	5,7	23,9	21,3	n.b.
3	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasrückführung	5,1	38,6	23,8	n.b.
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
4	Fichte, Doppelgew., Turbulator.	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.
4	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	5,7	n.b.	n.b.	n.b.

n.n.: nicht nachweisbar; n.b.: nicht bestimmt.

Tabelle A.30: TC in Aschen aller Brandversuche [%]

Ser.	Versuch	Brennraum	Wärmetauscher	Zyklon	Rauchgasrohr
1	Fichte	4,7	30,8	24,7	17,3
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄	8,5	29,6	26,1	19,1
1	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1	25,0	35,4	20,1	34,6
1	Fichte unb./CKB 3:1	11,6	20,0	27,1	10,1
2	Fichte, einfaches Gewölbe,	10,7	18,1	22,4	n.b.
2	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , einf. Gewölbe; Rauchgasr.	20,0	22,4	27,7	9,0
3	Fichte	9,0	29,4	24,5	n.b.
3	Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ , Rauchgasrückführung	6,4	39,7	31,9	n.b.
4	Fichte 1, Doppelgewölbe	5,7	n.b.	n.b.	n.b.
4	Fichte 2, Doppelgewölbe	4,1	n.b.	n.b.	n.b.
4	Fichte, Doppelgew., Turbulator.	8,5	n.b.	n.b.	n.b.
4	Spanpl. (NH ₄) ₂ SO ₄ Doppelgew.	8,0	n.b.	n.b.	n.b.

n.n.: nicht nachweisbar; n.b.: nicht bestimmt.

Anhang B Ergebnisse der Verbrennungsversuche am WKI

Tabelle B.1: Rauchgasvolumina, Aschemengen und eingetetzte Brennstoffmengen (atro) bei Brandversuchen am 65 kW-Vorofensystem

Versuch	Rauchgas [Nm ³]	Vorofen [g]	Brenn- raum[g]	Flugasche [g]	eing. Brennst.- menge [kg]
Fichte Vollast	11,112	320	1.140	190	115
Fichte, Mittellast	11,094	296	1.026	88	97
Fichte, Teillast	11,088	122	600	52	81
Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Vollast	11,103	256	976	156	132
Spanplatte (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Teillast	11,098	365	838	108	87
Fichte unb./CKB 3:1, Vollast	11,094	370	1.268	220	116
Fichte unb./CKB 3:1, Teillast	11,106	276	1.086	126	78

Tabelle B.2: Rauchgasparameter der Brandversuche am 65 kW-Vorofensystem, bezogen auf 13 Vol% O₂, außer O₂ und CO₂ (gemessen vom WKI)

Versuch	O ₂ [Vol%]	CO ₂ [Vol%]	CO [mg/Nm ³]	Ges. C [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]	Gesamt- staub [mg/Nm ³]
Fichte Vollast	12,9	7,4	203	3	143	1	23
Fichte, Mittellast	13,2	7,1	210	2	147	1	35
Fichte, Teillast	14,6	5,8	470	3	149	1	26
Spanp. (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Vollast	9,4	10,8	88	2	640	17	72
Spanp. (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Teillast	15,1	5,3	500	3	860	15	85
Fichte unb./CKB 3:1, Vollast	11,7	8,6	218	2	123		45
Fichte unb./CKB 3:1, Teillast	14,9	5,5	771	11	126		49

Tabelle B.3: Rauchgastemperaturen an der 65 kW-Anlage

Versuch	Vorofen [°C]	Brennraum [°C]	Vor Wärme- taucher [°C]	Rauchgasrohr [°C]
Fichte Vollast	1010	436	414	199
Fichte, Mittellast	976	406	394	183
Fichte, Teillast	804	325	328	173
Spanp. (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Vollast	1061	424	414	191
Spanp. (NH ₄) ₂ SO ₄ / NH ₄ Cl 3:1, Teillast	871	323	330	175
Fichte unb./CKB 3:1, Vollast	923	377	378	182
Fichte unb./CKB 3:1, Teillast	718	300	319	167

Ergebnisse der Dioxinanalysen von Rauchgasen und Aschen

Tabelle B.4: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
2,3,7,8-Kongenerie	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	20,6
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	22,8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	14,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	20,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	11,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,009	2,5	n.n.	68,7
OCDD	0,0029	6,7	n.n.	83,5
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	n.n.	n.n.	113
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	n.n.	n.n.	65,9
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	n.n.	n.n.	71,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	35,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	31,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	29,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,014	n.n.	n.n.	35,4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OCDF	0,030	6,1	5,9	17,8
Summe I-TEQ	0,0003	0,038	0,006	97,8

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	n.n.	n.n.	2,0	277
Σ PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	134
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	85
Σ HpCDD	0,016	2,5	n.n.	89
OCDD	0,029	6,9	n.n.	84
Σ TeCDF	0,277	n.n.	5,0	1.009
Σ PeCDF	0,095	n.n.	n.n.	427
Σ HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	121
Σ HpCDF	0,014	n.n.	n.n.	47
OCDF	0,030	6,1	5,9	18
Σ Dioxine	0,045	9,4	2,0	668
Σ Furane	0,417	6,1	10,9	1.622
Σ Furane / Σ Dioxine	9,2	0,6	5,5	2,4

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.5: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Mittellast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,7,8-Kongenerere				
2,3,8,7-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	17,6
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	n.n.	10,7	31,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	21,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	26,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	20,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,022	n.n.	14,8	131
OCDD	0,100	n.n.	15,5	204
2,3,7,8-TeCDF	0,029	n.n.	36,3	112
1,2,3,7,8-PeCDF	0,013	n.n.	25,7	80,3
2,3,4,7,8-PeCDF	0,010	n.n.	27,0	90,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,011	n.n.	15,7	55,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,008	n.n.	16,3	51,3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	11,0	36,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,046	n.n.	15,5	68,9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	n.n.	11,6
OCDF	0,291	11,6	13,0	36,9
Summe I-TEQ	0,012	0,012	28,4	117

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
	[ng/Nm ³]	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/kg]
Homologen-Summen				
Σ TeCDD	n.n.	n.n.	136	161
Σ PeCDD	n.n.	n.n.	55	74
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	8,7	96
Σ HpCDD	0,043	n.n.	31	260
OCDD	0,100	n.n.	15,5	204
Σ TeCDF	0,142	n.n.	528	1.370
Σ PeCDF	0,026	n.n.	269	869
Σ HxCDF	0,019	n.n.	126	411
Σ HpCDF	0,071	n.n.	15	124
OCDF	0,291	11,6	13	37
Σ Dioxine	0,142	n.n.	246	795
Σ Furane	0,549	11,6	951	2.810
Σ Furane / Σ Dioxine	3,9	-	3,9	3,5

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.6: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.		18,9	37,8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.		15,9	24,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.		16,4	30,7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.		6,70	18,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,011		45,0	181
OCDD	0,036		25,4	164
2,3,7,8-TeCDF	n.n.		69,1	81,1
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.		43,5	72,8
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.		63,8	80,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.		44,8	66,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.		46,8	59,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		n.n.	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.		34,9	42,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,018		55,7	86,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.		n.n.	n.n.
OCDF	0,281		40,9	67,6
Summe I-TEQ	0,0006		68,1	97,9

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	n.n.		189	216
Σ PeCDD	n.n.		120	198
Σ HxCDD	n.n.		n.n.	70,2
Σ HpCDD	0,020		94,4	354
OCDD	0,036		25,4	164
Σ TeCDF	0,071		825	1.068
Σ PeCDF	n.n.		589	746
Σ HxCDF	n.n.		486	450
Σ HpCDF	0,018		91,2	160
OCDF	0,281		40,9	67,6
Σ Dioxine	0,056		429	1.002
Σ Furane	0,371		2.031	2.492
Σ Furane / Σ Dioxine	6,6		4,7	2,5

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.7: Verbrennung Ammoniumsulfat-/chlorid gehärteten Spanplatten (3:1) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.		34,8	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	0,021		64,3	15,4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.		41,3	12,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.		57,1	6,96
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.		35,8	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,070		231	41,0
OCDD	0,078		148	23,1
2,3,7,8-TeCDF	0,131		183	22,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,112		117	14,7
2,3,4,7,8-PeCDF	0,074		114	21,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,074		83	14,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,063		76,2	16,0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,048		61,6	12,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,117		112	23,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.		32,7	8,42
OCDF	0,166		76,6	37,3
Summe I-TEQ	0,086		187	28,5

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,022		409	118
Σ PeCDD	n.n.		442	107
Σ HxCDD	0,022		250	19,1
Σ HpCDD	0,140		442	73,2
OCDD	0,078		148	23,1
Σ TeCDF	1,400		1.820	350
Σ PeCDF	0,957		1.020	234
Σ HxCDF	0,516		578	145
Σ HpCDF	0,220		253	72,8
OCDF	0,166		76,6	37,3
Σ Dioxine	0,261		1.690	341
Σ Furane	3,259		3.740	839
Σ Furane / Σ Dioxine	12,5		2,2	2,5

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.8: Verbrennung Ammoniumsulfat/-chlorid gehärteten Spanplatten (3:1) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.		31,2	70,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,022		60,8	176
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.		44,2	120
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.		49,2	174
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.		31,7	161
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,067		205	910
OCDD	0,093		128	850
2,3,7,8-TeCDF	0,146		136	303
1,2,3,7,8-PeCDF	0,150		98,9	335
2,3,4,7,8-PeCDF	0,111		106	311
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,123		93,1	326
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,105		86,1	281
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,048		n.n.	61,4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,064		71,4	249
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,194		134	464
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,128		37,1	219
OCDF	0,322		82,0	458
Summe I-TEQ	0,127		175	515

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	0,037		380	916
Σ PeCDD	0,055		392	975
Σ HxCDD	n.n.		204	2.060
Σ HpCDD	0,121		396	1.590
OCDD	0,093		128	850
Σ TeCDF	1,970		1.380	2.990
Σ PeCDF	1,240		994	2.421
Σ HxCDF	1,030		710	2.080
Σ HpCDF	0,525		278	1.170
OCDF	0,322		82,0	458
Σ Dioxine	0,306		1.500	6.390
Σ Furane	5,090		3.440	9.110
Σ Furane / Σ Dioxine	16,4		2,3	1,4

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.9: Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,7,8-Kongenerie				
2,3,8,7-TeCDD	n.n.		30,3	74,4
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.		23,1	106
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.		n.n.	32,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.		n.n.	41,4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.		n.n.	37,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,010		31,5	128
OCDD	0,037		25,7	101
2,3,7,8-TeCDF	n.n.		353	975
1,2,3,7,8-PeCDF	0,020		145	825
2,3,4,7,8-PeCDF	0,013		116	651
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.		72,9	521
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.		64,5	467
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		n.n.	85,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.		39,9	260
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,014		94,2	393
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,082		31,6	154
OCDF			56,5	124
Summe I-TEQ	0,008		162	743

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
Homologen-Summen				
Σ TeCDD	n.n.		164	820
Σ PeCDD	n.n.		82,3	518
Σ HxCDD	n.n.		n.n.	174
Σ HpCDD	0,010		55,5	236
OCDD	0,037		25,7	101
Σ TeCDF	0,142		3.790	13.070
Σ PeCDF	0,034		1.290	6.220
Σ HxCDF	n.n.		560	3.350
Σ HpCDF	0,014		196	875
OCDF	0,082		56,5	124
Σ Dioxine	0,046		328	1.850
Σ Furane	0,272		5.890	23.640
Σ Furane / Σ Dioxine	5,9		18,0	12,8

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B.10: Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
2,3,7,8-Kongenere	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
2,3,8,7-TeCDD	n.n.		n.n.	42,6
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.		12,7	97,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.		n.n.	50,6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.		n.n.	50,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.		n.n.	43,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,030		27,0	218
OCDD	0,062		15,6	218
2,3,7,8-TeCDF	0,075		77,8	270
1,2,3,7,8-PeCDF	0,031		37,2	213
2,3,4,7,8-PeCDF	0,040		50,4	258
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.		33,2	160
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,016		31,4	151
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.		24,7	205
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,025		50,8	263
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,000		11,5	110
OCDF	0,145		20,9	178
Summe I-TEQ	0,031		51,1	330

n.n.= nicht nachweisbar

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
Homologen-Summen	[ng/Nm ³]	nicht untersucht	[ng/kg]	[ng/kg]
Σ TeCDD	n.n.		172	1.650
Σ PeCDD	n.n.		59,1	1.990
Σ HxCDD	n.n.		n.n.	259
Σ HpCDD	0,049		57,0	392
OCDD	0,062		15,6	218
Σ TeCDF	1,034		1.120	4.460
Σ PeCDF	0,108		509	2.660
Σ HxCDF	n.n.		210	1.530
Σ HpCDF	0,025		92,2	590
OCDF	0,145		20,9	178
Σ Dioxine	0,111		303	4.510
Σ Furane	1,312		1.950	9.420
Σ Furane / Σ Dioxine	11,8		6,4	2,1

n.n.= nicht nachweisbar

Ergebnisse der PAK-Analytik von Aschen und Rauchgasen

Tabelle B.11: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[µg/Nm³]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]
Naphthalin	0,941	127	1.070	3.770
Acenaphthylen	0,026	2,80	36,4	571
Acenaphthen	0,020	4,14	19,0	107
Fluoren	0,059	3,31	18,7	195
Phenanthren	0,672	77,8	142	1.970
Anthracen	0,015	10,4	6,44	168
Fluoranthren	0,525	20,3	29,7	758
Pyren	0,334	13,1	13,9	354
Benz[a]anthracen	0,015	2,93	0,71	60,3
Chrysen	0,042	4,55	2,48	145
Benzo[b+k]fluoranthren	0,047	6,37	n.n.	128
Benzo[a]pyren	0,004	2,04	n.n.	11,5
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,005	3,67	n.n.	3,25
Dibenz[a,h]anthracen	0,004	4,12	n.n.	1,16
Benzo[g,h,i]perylene	0,007	2,60	n.n.	2,13
Summe PAK	2,72	285	1.340	8.240

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.12: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Mittellast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[µg/Nm³]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]
Naphthalin	0,930	194	1.480	5.750
Acenaphthylen	0,042	1,80	67,2	940
Acenaphthen	0,026	21,5	44,0	122
Fluoren	0,055	4,05	17,9	205
Phenanthren	0,582	104	667	2.390
Anthracen	0,024	5,83	29,8	239
Fluoranthren	0,351	18,2	226	1.400
Pyren	0,231	11,6	138	767
Benz[a]anthracen	0,014	1,79	11,4	141
Chrysen	0,030	3,44	27,0	296
Benzo[b+k]fluoranthren	0,034	3,29	18,8	407
Benzo[a]pyren	0,004	0,93	1,68	31,4
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	1,25	n.n.	12,8
Dibenz[a,h]anthracen	0,002	1,53	n.n.	3,81
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	0,78	n.n.	10,9
Summe PAK	2,32	374	2.730	12.720

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.13: Verbrennung von unbehandelter Fichte/Kiefer (3:1) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[µg/Nm³]	nicht untersucht	[µg/kg]	[µg/kg]
Naphthalin	10,0		2.140	8.580
Acenaphthylen	1,63		114	1.680
Acenaphthen	0,155		46,1	145
Fluoren	0,350		13,7	310
Phenanthren	3,86		873	3.000
Anthracen	0,165		43,7	456
Fluoranthren	1,62		279	1.840
Pyren	1,01		153	1.860
Benz[a]anthracen	0,135		16,7	181
Chrysen	0,219		46,4	551
Benzo[b+k]fluoranthren	0,257		21,8	369
Benzo[a]pyren	0,086		n.n.	50,1
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,084		n.n.	42,0
Dibenz[a,h]anthracen	0,010		n.n.	6,59
Benzo[g,h,i]perylene	0,087		n.n.	44,7
Summe PAK	19,7		3.750	19.110

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.14: Verbrennung von Ammoniumsulfat-/chlorid gehärteten Spanplatten (3:1) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	1,54		1.400	1.660
Acenaphthylen	0,058		230	192
Acenaphthen	0,154		37,8	48,6
Fluoren	0,204		22,1	54,6
Phenanthren	1,52		1.400	384
Anthracen	0,013		96,7	24,3
Fluoranthren	0,888		790	190
Pyren	0,209		475	89,2
Benz[a]anthracen	0,018		38,9	4,78
Chrysen	0,120		98,3	18,3
Benzo[b+k]fluoranthren	0,252		109	21,0
Benzo[a]pyren	0,015		7,18	4,64
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,018		5,57	n.n.
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.		0,99	n.n.
Benzo[g,h,i]perylene	0,014		6,02	n.n.
Summe PAK	5,03		4.720	2.690

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.15: Verbrennung von Ammoniumsulfat-/chlorid gehärteten Spanplatten (3:1) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	1,47		1.930	5.100
Acenaphthylen	0,037		202	707
Acenaphthen	0,072		41,3	107
Fluoren	0,137		26,2	232
Phenanthren	1,05		1.010	2.990
Anthracen	0,009		77,6	237
Fluoranthren	0,691		582	2.780
Pyren	0,163		279	1.240
Benz[a]anthracen	0,012		37,2	290
Chrysen	0,068		101	823
Benzo[b+k]fluoranthren	0,094		108	1.320
Benzo[a]pyren	0,008		4,97	84,1
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,010		3,79	98,3
Dibenz[a,h]anthracen	0,004		0,91	17,2
Benzo[g,h,i]perylene	0,009		3,08	92,1
Summe PAK	3,84		4.410	16.120

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.16: Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3) unter Vollast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	3,41		209	2.320
Acenaphthylen	0,060		9,02	340
Acenaphthen	0,061		11,0	96,5
Fluoren	0,136		4,56	143
Phenanthren	1,44		130	1.560
Anthracen	0,020		4,12	174
Fluoranthren	0,787		59,3	1.790
Pyren	0,295		32,6	753
Benz[a]anthracen	0,022		n.n.	119
Chrysen	0,086		6,72	306
Benzo[b+k]fluoranthren	0,074		n.n.	141
Benzo[a]pyren	n.n.		n.n.	16,6
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,016		n.n.	9,61
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.		n.n.	n.n.
Benzo[g,h,i]perylene	0,014		n.n.	7,06
Summe PAK	6,42		466	7.770

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle B.17: Verbrennung von CKB-behandeltem Holz / Fichte (1:3) unter Teillast

Probenmatrix	Rauchgas	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
EPA-PAK	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	nicht untersucht	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Naphthalin	24,4		2.190	24.220
Acenaphthylen	2,76		83,1	1.130
Acenaphthen	0,329		33,9	135
Fluoren	1,35		31,0	309
Phenanthren	4,97		699	6.770
Anthracen	0,374		39,0	494
Fluoranthren	3,82		208	3.500
Pyren	2,01		121	2.080
Benz[a]anthracen	0,269		13,4	276
Chrysen	0,513		32,4	712
Benzo[b+k]fluoranthren	0,554		13,0	440
Benzo[a]pyren	0,060		n.n.	54,5
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	0,163		n.n.	42,6
Dibenz[a,h]anthracen	0,020		n.n.	8,84
Benzo[g,h,i]perylene	0,132		n.n.	39,7
Summe PAK	41,7		3.470	40.210

n.n. = nicht nachweisbar

Ergebnisse der Siebfractionierungsanalysen

Tabelle B.18: Elementgehalte in Siebfractionen der Vorofenasche von chlorid-/sulfat-gehärteten Spanplatten (1:3)

Siebfraction Makroelemente	<20 µm [g/kg]	20-63 µm [g/kg]	63-125 µm [g/kg]	125-250 µm [g/kg]	500 µm [g/kg]
Ca	2,06	2,14	32,59	2,98	2,16
Fe	10,3	13,8	16,1	14,3	14,9
K	9,6	5,9	39,8	43,7	17,6
Mg	17,5	14,1	22,2	30,5	18,3
Mn	8,33	7,67	8,38	6,34	5,70
Na	6,15	6,23	10,03	7,73	9,88
Spurenelemente	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	171	102	54,4	24,4	11,3
B	n.b.	n.b.	n.b.	900	n.b.
Cr	585	607	591	364	506
Cu	1.150	1.150	1.180	811	911
Zn	353	286	281	134	171

n.b. nicht bestimmt

Tabelle B.19: Elementgehalte in Siebfractionen der Brennraumasche von chlorid-/sulfatgehärteten Spanplatten (1:3)

Siebfraction Makroelemente	<20 µm [g/kg]	20-63 µm [g/kg]	63-125 µm [g/kg]	125-250 µm [g/kg]	500 µm [g/kg]
Ca	n.b.	4,10	31,38	3,78	2,81
Fe	n.b.	15,7	16,5	13,5	5,4
K	n.b.	7,3	12,5	8,7	6,7
Mg	n.b.	9,7	11,9	11,1	4,1
Mn	n.b.	5,40	4,31	3,15	1,15
Na	n.b.	3,54	4,28	3,86	4,54
Spurenelemente	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	n.b.	48,0	39,2	24,2	22,4
B	n.b.	n.b.	980	656	n.b.
Cr	n.b.	334	336	217	122
Cu	n.b.	733	695	448	168
Zn	n.b.	891	590	269	159

n.b. nicht bestimmt

Tabelle B.20: Elementgehalte in Siebfraktionen der Flugasche von chlorid-/sulfat-gehärteten Spanplatten (1:3)

Siebfraktion Makroelemente	<20 µm [g/kg]	20-63 µm [g/kg]	63-125 µm [g/kg]	125-250 µm [g/kg]	500 µm [g/kg]
Ca	2,16		11,6	3,01	2,86
Fe	13,1		16,1	11,0	4,4
K	15,1		14,9	9,9	7,1
Mg	14,2		12,6	5,6	1,5
Mn	5,60		4,44	1,96	0,50
Na	3,44		6,23	3,07	4,12
Spurenelemente	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	173		85,7	63,6	27,6
B	n.b.		874	447	n.b.
Cr	342		271	124	40
Cu	673		519	257	111
Zn	4.450		1.420	735	297

n.b.: nicht bestimmt.

Tabelle B.21: Total organic carbon (TOC) in den Siebfraktionen von Vorofen-, Brennraum- und Flugasche.

Korngröße	Vorofenasche	Brennraumasche	Flugasche
< 20 µm	2,5	14,7	17,9
20-63 µm	3,0	25,4	20,7
63-125 µm	2,1	29,1	30,8
125-250 µm	1,2	36,1	64,4
250-500µm	1,8	69,5	78,4

Tabelle B.22: PAK-Konzentrationen in Siebfraktionen von Vorofenasche

Korngröße EPA-PAK	<20 µm [µg/kg]	20-63 µm [µg/kg]	63-125 µm [µg/kg]	250-500 µm [µg/kg]
Naphthalin	2.210	1.480	361	0
Acenaphtylen	95	20,7	7,21	0
Acenaphten	1.190	491	139	14,4
Fluoren	766	140	68,3	22,5
Phenantren	4.870	1.510	812	216
Anthracen	447	49,9	33,8	8,85
Fluoranthen	1.120	179	132	50,6
Pyren	484	89,8	65,5	21,2
Benzo-[a]anthracen	50,9	9,23	5,50	0
Chrysen	115	25,1	17,6	0
Benzo-[b]+[k]-fluoranthen	35,7	8,36	6,95	0
Benzo-[a]-pyren	25,1	0	5,33	3,40
Indenopyren	7,22	0	0	0
Dibenzoanthracen	0	0	0	0
Benzoperylen	8,14	0	0	0
Summe PAK	11.430	4.010	1.650	337

Tabelle B.23: PAK-Konzentrationen in Siebfraktionen von Brennraumasche

Probenmatrix EPA-PAK	<20 µm [µg/kg]	20-63 µm [µg/kg]	63-125 µm [µg/kg]	250-500 µm [µg/kg]
Naphthalin	2.480	4.620	3.220	1.320
Acenaphtylen	993	641	920	312
Acenaphten	4.070	1.140	842	279
Fluoren	1.690	409	455	103
Phenantren	20.770	5.100	4.550	909
Anthracen	979	301	499	89,0
Fluoranthen	4.550	3.000	2.330	1.230
Pyren	3.040	2.080	2.100	779
Benzo-[a]anthracen	535	351	434	90,6
Chrysen	1.480	801	1.010	176
Benzo-[b]+[k]-fluoranthen	781	332	404	61,0
Benzo-[a]-pyren	138	91,0	135	18,7
Indenopyren	161	60,7	109	9,87
Dibenzoanthracen	27,0	13,7	15,8	2,06
Benzoperylen	193	80,1	127	10,3
Summe PAK	41.890	19.010	17.150	5.380

Tabelle B.24: PAK-Konzentrationen in Siebfractionen von Flugasche von SCI 1

Probenmatrix EPA-PAK	<20 µm [µg/kg]	20-63 µm [µg/kg]	63-125 µm [µg/kg]	250-500 µm [µg/kg]
Naphthalin	8.740	2.690	36	2.030
Acenaphtylen	610	451	289	371
Acenaphten	3.130	669	222	358
Fluoren	1.400	371	264	123
Phenantren	13.040	4.460	3.600	1.460
Anthracen	669	304	298	125
Fluoranthen	5.090	4.130	4.330	1.420
Pyren	2.830	2.210	1.800	724
Benzo-[a]anthracen	624	493	478	109
Chrysen	1.830	1.240	1.390	286
Benzo-[b]+[k]-fluoranthen	1.690	735	782	112
Benzo-[a]-pyren	292	132	129	19,8
Indenopyren	1.010	210	168	16,6
Dibenzoanthracen	128	34,1	29,3	3,65
Benzoperylen	1.400	298	201	15,6
Summe PAK	42.470	18.430	14.010	7.170

Anhang C Ergebnisse der Verbrennungsversuche an der Laborverbrennungsapparatur

Tabelle C.1: Ergebnisse der Dioxinanalyse der Verbrennung von chlorid-/sulfat-gehärteter Spanplatte (1:3), in [ng/kg eingesetzte Brennstoffmenge]

2,3,7,8-Kongenerere		Homologen-Summen	
2,3,8,7-TeCDD	n.n.	Σ TeCDD	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	167	Σ PeCDD	811
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	Σ HxCDD	1.020
1,2,3,6,7,8-HxCDD	333	Σ HpCDD	2.540
1,2,3,7,8,9-HxCDD	248	OCDD	2.160
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.540		
OCDD	2.160		
2,3,7,8-TeCDF	116	Σ TeCDF	1.630
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	Σ PeCDF	547
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	Σ HxCDF	90
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	Σ HpCDF	71
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	OCDF	122
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	71	Σ Dioxine	6.530
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	Σ Furane	2.460
OCDF	122	Σ Furane / Σ Dioxine	0,4
Summe I-TEQ	171		

n.n. nicht nachgewiesen

Tabelle C.2: Ergebnisse der PAK-Analysen der Laborverbrennungsapparatur bezogen auf kg eingesetzte Brennstoffmenge

Probe EPA-PAK	Fichtenholz [µg/kg]	SpanplatteCl/SO ₄ ²⁻ (1:3) [µg/kg]
Naphthalin	856.200	873.300
Acenaphtylen	311.333	315.800
Acenaphten	57.500	25.800
Fluoren	89.500	91.700
Phenantren	244.500	219.200
Anthracen	68.830	37.700
Fluoranthen	108.000	101.700
Pyren	113.800	112.500
Benzo-[a]anthracen	33.200	16.400
Chrysen	27.800	13.400
Benzo-[b]+[k]-fluoranthen	42.300	10.300
Benzo-[a]-pyren	28.700	15.950
Indenopyren	14.100	8.380
Dibenzoanthracen	1.780	1.480
Benzoperylen	15.100	8.630
Summe PAK	2.013.000	1.852.000

Anhang D Geräte- und Meßparameter für die vom WKI durchgeführte Rauchgasanalytik (Strecker 1999)

Volumenstrom, Wasserdampfgehalt, Luftdruck

Der Hauptvolumenstrom des Rauchgases im Betriebszustand wurde mit Hilfe eines Flügelradmeßwertaufnehmers FA und eines Anzeigegerätes μ P-ASDI der Firma Höntzsch bestimmt. Der Wasserdampfgehalt des Rauchgases wurde psychrometrisch mit NiCr/Ni-Thermoelementen Typ 0602 5792 und einem Anzeigegerät testo 935 der Firma Testo GmbH & Co. nach der Feuchttemperatur-Methode ermittelt. Der statische Druck wurde mit einem Mikromanometer Modell MD3KDS der Firma Air Instrument Resources Ltd., der Luftdruck am Meßort mit einem Präzisionsbarometer Modell 2187 der Firma Lufft gemessen.

Kontinuierliche Messung der Konzentrationen bestimmter Abgasbestandteile

Aus dem Rauchgasrohr wurde mit einer auf 180 °C temperierten Edelstahl-Probenahmesonde mit integriertem zweistufigem Filtersystem und einem auf die gleiche Temperatur beheizten Teflonschlauch ein Teilstrom über eine auf 190 °C temperierte Pumpe aus dem Abgastrom in eine Meßstation gesaugt. Nach der Pumpe wurde der Meßgasstrom geteilt und ein Teilstrom über eine, auf 180 °C geheizte, Probenahmeleitung aus Teflon einem Flammenionisationsdetektor (FID) Typ VE 5 der Firma JUM zugeführt. Der andere Teilstrom wurde durch einen Meßgaskühler Typ CGEK 4 der Firma Hartmann & Braun zunächst auf 2 °C gekühlt und getrocknet. Dem Kühler nachgeschaltet waren die Meßgeräte für die Rauchgasbestandteile Sauerstoff (O_2), Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Schwefeldioxid (SO_2). Letzteres wurde nur bei den Versuchen an der 250 kW-Unterschubfeuerung bestimmt.

Die **Sauerstoff**messungen erfolgten mit einem, nach dem Prinzip der thermomagnetischen Analyse arbeitenden, Gerät der Firma Hartmann & Braun vom Typ Magnos 6G. Die **Kohlendioxid- und -monoxid**konzentrationen wurden mit NDIR-gasanalysatoren Uras 3 G der Firma Hartmann & Braun gemessen (VDI 2459, Blatt 6). Die **Stickoxid**konzentrationen wurden mit einem Chemolumineszenz-Analysator 951 A der Firma Beckman gemessen (VDI 2459, Blatt 6 und 7). Die Bestimmung der **Schwefeldioxid**konzentration erfolgte mit einem NDUV-Gasanalysator Binos der Firma Leybol AG. Die Meßbereiche der Geräte wurden den jeweiligen Erfordernissen entsprechend gewählt. Vor der Messung wurden die Instrumente mit Null- und Prüfgasen kalibriert und nach der Messung damit kontrolliert.

Die Datenerfassung der kontinuierlich ermittelten Meßwerte erfolgte mit Datenloggern PR 3020 der Firma Philips und einem PC mit der Software INDAS Vers. WIN 10.04 der Firma Bonnenberg & Drescher. Zusätzlich wurden die Meßwerte mit Mehrkanalschreibern aufgezeichnet.

Die Temperaturen in den Rauchgasen und Aschen wurden mit NiCr/Ni-Thermoelementen gemessen und mit einem Datataker 600 der Firma Data Electronics (Australia) Pty Ltd gespeichert. Das Erfassungsintervall der Datenlogger betrug jeweils 3 Sekunden.

Nach Ende der Meßwerterfassung erfolgte die Auswertung der kontinuierlich ermittelten Meßwerte mit der Software DIAdem 2.02 der Firma GfS auf einem PC.

Die Konzentrationen der bestimmten Abluftinhaltsstoffe sind bezogen auf das Normvolumen trocken (V_{ntr}). Nach DIN 1343 ist der Normzustand für Gase bei einer Temperatur von 0 °C (273,15 K) und einem Druck von 1013,25 hPa erreicht. Entsprechend der 1. BlmSchV wurden die Konzentrationsmittelwerte der gemessenen Rauchgasinhaltsstoffe außerdem auf einen Sauerstoffgehalt im Rauchgas von 13 Vol.% normiert.

Dampf-/gasförmige Chloride

Die Probenahme für die Bestimmung des Gehaltes an dampf- oder gasförmigen Chloriden im Rauchgas erfolgte in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3480, Blatt 1, indem ein Teilstrom aus dem Rauchgasrohr entnommen und nach Filtration mit Glaswolle durch Gaswaschflaschen mit bidestilliertem Wasser als Absorptionslösung gezogen wurde. Die Chloridkonzentration in der Absorptionslösung wurde entsprechend der VDI-Richtlinie 3497, Blatt 3, ionenchromatographisch mit einem Gerät der Firma Dionex, Typ 2000i, gemessen.

Feuchte von Brennmaterialien

Zur Bestimmung des Feuchtegehaltes wurden die Proben im Wärmeschrank bei 103 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (DIN 52 183). Die ermittelten Materialkennwerte beziehen sich auf atro (absolut trockenes Material).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Anja Pieper
Geburtstag: 19.01.68
Geburtsort: Detmold
Familienstand: verheiratet, eine Tochter (geb. 25.03.96)

Ausbildung

1974-1978: Grundschule in Detmold
1978-1987: Stadtgymnasium Detmold
Abitur: Juni 1987
03-09/1988: Studiengang Lebensmitteltechnologie, FH Lippe
1988-1994: Studium der Chemie, Technische Universität Braunschweig
Abschluß Diplom: Oktober 1994

Tätigkeiten

1987-1988: Praktikum an der Bundesforschungsanstalt für Getreide- und Kartoffelverarbeitung, Detmold
1994-1998: Anstellung als Wissenschaftliche Hilfskraft mit Diplom am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig in verschiedenen Projekten
1999-01/2001: Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig, Durchführung der Doktorarbeit
seit 02/2001: Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig für das DFG-Projekt „Polychlorierte Terphenyle und Quaterphenyle (PCT/PCQ) – Synthese, Analytik und Verhalten bei thermischer Belastung“

Veröffentlichung

Pieper, A., Lorenz, W., Kolb, M., Bahadir, M. (1997): Determination of PCDD/F for hazard assessment in a municipal landfill contaminated with industrial sewage sludge, Chemosphere 34, 121-129

